

Beira eta karbono-zuntzez sendotutako polimeroen erreologia egoera solidoan*

(Solid state rheology of polymers reinforced by glass and carbon fibers)

Sarasua, Jose Ramon

Euskal Herriko Unib.

Industria eta Telekomunikazio Ingeniarien Goi Eskola Teknikoa

Meatze eta Metalurgi Ingeniaritza eta Materialen Zientziaren Saila

Urkijo zumardia, z/g

48013 Bilbo

BIBLID [1137-4411 (1999), 5; 161-196]

Materialen zientziaren eskakizunei jarraiki, lan honetan, lau konposite-sistemen propietate fisiko eta mekanikoak ikertu dira, mikroegiturarekiko erlazioak nabariaraziz. Material konpositeen osagaien izaera desberdinetik eta konposizioetatik abiatuz mikroegiturazko aldagai nagusiak esperimentalki aztertu dira: matrize polimerikoaren kristaltasun maila, zuntzen luzera-banaketa eta orientazioa, eta zuntz/matrize interfaseko itsaspen maila. Material hauen propietate mekanikoak eredu teoriko baten baitan aztertu dira non konposizioa eta mikroegitura agertzen baitira aldagai gisa. Balio esperimentalen aurikuspena modu egokian egiten duen aldetik, ereduaren balilagarritasuna frogatu ahal izan da.

Giltz-Hitzak: Material Polimerikoak. Propietate Fisiko eta Mekanikoak. Konpositeak.

De acuerdo con los requisitos de investigación en ciencia de materiales, en este trabajo se han estudiado las propiedades físicas y mecánicas de cuatro sistemas de materiales compuestos en relación a la microestructura. Partiendo de la diferente naturaleza de los componentes y de las composiciones en juego, se han estudiado las variables microestructurales principales: grado de cristalinidad de la matriz, distribuciones de tamaño y orientación de fibras, y el grado de adhesión fibra/matriz en la interfase. Se han estudiado las propiedades mecánicas en el contexto de un modelo teórico que incluye la composición y microestructura como variables. El buen grado de predicción obtenido con este modelo demuestra su validez.

Palabras Clave: Materiales Poliméricos. Propiedades Físicas y Mecánicas. Composites.

Suite aux requises de la recherche en science des matériaux nous avons étudié les propriétés physiques et mécaniques de quatre systèmes composites, en rapport à leur microstructure. A partir de la différente nature des compositions et des compositions mises en jeu, nous avons étudié les principales variables microstructurales: degré de cristallinité de la matrice, distributions de longueur de fibres et orientation, et le niveau d'adhérence à l'interface fibre/matrice. Nous avons étudié les propriétés mécaniques dans le contexte d'un modèle de prévision micromécanique qui inclut la composition et la microstructure comme variables. L'accord entre valeurs expérimentales et calculées démontre la validité prédictive du modèle.

Mots Clés: Matériaux Polymères. Propriétés Physiques et Mécaniques. Composites.

* Lan honek "KARLOS SANTAMARIA IKERKETA SARIA" irabazi zuen 1995. urtean.

1. SARRERA

Mende honen haserako mekanika kuantikoaren etorrera geroztik ikerlari talde asko aritu da egoera solidoa aztertzen. Hala, gaur egun, materiaren —dela organikoa edo inorganikoa— egitura mikroskopikoarekin jokatzuz solido berrien sortzeari aukera berriak ematen ari zaizkio jarraian. Ezin da ukatu material berri hauen garapenarekin gauzatzen ari dela maila handi batetan gaur egungo progresuaren ideia.

Harri aroan, brontzearenean, edo burdinarenean, gizakiak emandako urratsak zibilizazio mota jakin horiek sortu bazituen, gaurkoan, etengabea garatzen ari den material berri andanarekin, antzeko zerbait gertatzen ari da, hau da, makina, objektu eta gailu berriei gizona eta bere ingurua aldatzen ari dela oso azkar. Bizi dugun eboluzio zientifiko eta teknologiko hone-tan hain da handia material polimerikoen protagonismoa ezen badiren jendeak, gaurko denborak izendatzeko, "plastikoaren aroa" aukeratu dutenak.

Materialen erabilera, beren eskuragarritasunaren, prezioaren, itxura emateko zailtasuna-ren eta ingurugiroarekiko bateragarritasunaren menpe dagoela onartuagatik, propietate mekanikoak dira maiz tresna berrien garapena eta projektuen gauzatzea erabakitzen dute-nak. Propietate mekanikoek indarren pean deformatutako materialen portaera isladatzen dute. Propietate hauek lotura kimikoen naturaz, ordenamendu atomiko edo molekularraz, eta mikro-egituraz (tamaina mikroskopikoa eta morfologia berezia duten partikula txikiez eratutako barne egitura) definitzen dira.

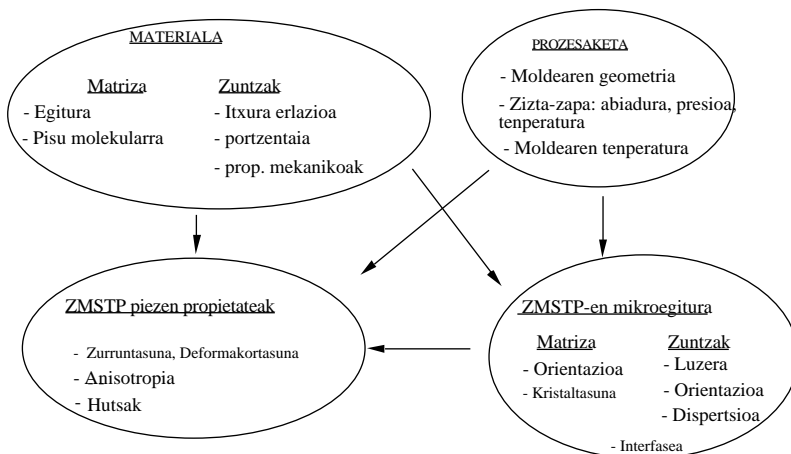
Materialen zientziak atomo edo molekular mailan dagoken ordenamenduaren, mikroegi-turaren eta propietate mekanikoen arteko harremanak ikasten ditu. Zientzia hau osatu egiten da materialen fabrikazioaren ikasketarekin (materialen ingeniari-tza), zeina fabrikazio proze-suez, eraldaketaz eta itxuremateaz arduratzen baita. Ikerketa lan hau aipatu zientzia berri hauen eremuan kokatzen da.

Ikerketa honetako materialak bi osagai desberdinez, polimeroz eta sendotze-zuntzez osatutako material konposatuak dira. Material konposatuak, edo konpositeak, aspalditik dira ezagunak. Aintzinako Egiptoko artesauak, ordurako, buztin freskoari lastoa erantsiz hobetzen zituzten adreiluaren propietate mekanikoak. Zenbait material natural, esate baterako egurra (zelulosa-zuntzak lignina matrizean) edo hezurra (kolageno-komplexu bat eta sodio-fosfatoa-ren arteko nahaste bat), konpositeak dira. Beste konposite zenbait, ordea, sintetikoak dira. Hauen artean lan honen xedea diren zuntz motzez (karbonoa, beira) eta matrize polimerikoz osatutakoak. Matrize bezala polimero termoplastiko kristalkor bat, Poli-eter-eter-zetona (PEEK), eta amorfo bat, Poli-eter-sulfona (PES), aukeratu ditugu.

Zuntz motzez sendotutako termoplastikoek (ZMSTP) sendotu gabeko polimeroen eta zuntz jarraiz sendoturiko konposite klasikoaren arteko tokia hartzen dute. Alde batetik, ZMSTP bat sendotu gabeko polimeroa baino zurrunagoa eta erresistiberragoa da, hauskorragoa izanagatik ere. Beste aldetik, ZMSTP-ak, luzera laburreko zuntz ez-jarraiz osatuta, ez dira gai norabide bakarrean orientatuak dituzten zuntz jarraiko konpositeekin lehian aritzeko, zurruntasuna eta erresistentziari dagokienez batik bat. Alabainan, polimero termoplastikoen metodo berberekin fabrikatzen direnez, adibidez estrusioz edo zizta-moldeaketa (injekziozko moldeaketa), material aproposak dira pieza berriak jarraian lortzeko eta, gainera, berziklaketa egitea ere posible da material hauekin.

Bukatutako ZMSTP piezaren propietate mekanikoak ikertzerakoan, interesgarri diren para-metro teknologikoen eragina aztertzeaz gain, materialaren portaerari esplikazio razionala eman nahi bazaio bederen, mikroegituraren ikerketa egitea ezinbestekoa da. Bestalde, mikroegitura

eraldaketa prozesuko parametroen menpe dago. Fabrikatzaileak eskeintzen dituen materialaren ezaugarrien, prozesu-parametroen, bukatutako zatiaren mikroegituraren eta propietateen artean gertatzen diren elkarrekintzak eskematikoki ondoko irudian aurkezten dira:



1 irudia. Prozesaketa, egitura eta propietateen arteko elkarrekintzak zizta-moldeaketaz lortutako ZMSTP-etan.

Lan honen helburua da material konposatu hauen erantzun mekanikoa ezaugarritzeari osagaien propietateen, portzentaien, eta mikroegiturazko aldagaien ondoan. Beste era batera esanda, zuntz motzez sendotutako polimeroen egoera solidoko erreologia ikertuko dugu.

2. GAIARI HURBILKETA

2.1. Material konposatuak edo konpositeak: definizioa

Konpositeak, jatorrizko esanahiaren arabera, natura desberdineko elementuez osatutako materialak dira. Eskakizun hau oso orokorra da, ordea, eta material gehienek bete dezaketez ere aipatutako baldintza, zehaztasunean irabazteko asmoz, materialen zientzian, konposite izenera ondoko baldintzak betetzen dituzten materialak biltzen dira [1]:

- a) Bi osagai edo gehiagoz eratuak dira, hauek fisikoki bereizgarriak eta mekanikoki banangarriak direlarik.
- b) Materialak osagai desberdinak nahastuz lor daitezke, eta horretarako baten besteeko kantitateak kontrolatuz propietateak alda eta hobe daitezke.
- c) Konpositearen propietateak osagai bakoitzarenak baino egokiagoak dira eta askotan berak bakarrik dituenak.

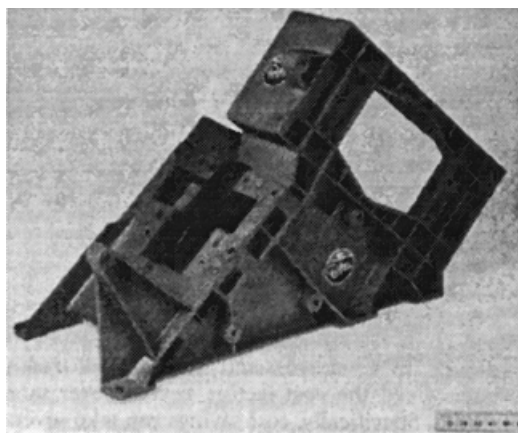
Konpositeez mintzatzerakoan bi kontzeptu nagusi azaltzen dira: matrizea eta sendotze-osagaia. Honen arabera konpositeak eskualde jarrai batez (matrizea) eta eskualde eten bat edo gehiagoz osatuak leudeke. Gaur egun matrizeen artean nagusienak metalak, zeramikak eta organiko jatorria duten polimeroak dira. Sendotze-zuntzen artean ez-organikoak (beira eta karbonoa) eta organikoak (aramida) dira erabilienak.

2.2. Matrize organikoa duten konpositeak

Orain hogeitahamar urte laborategiko bitxitasuntzat zeuzkaten matrize organikoak konpositeak dira, gaur egun, konpositeen eremu zabalean, erabilera handienekoak. Gainera, metalek tradizionalki bete izan duten tokia hartzeko prest daude, egituratan parte hartzeko aue-
ra ezin hobeak aurkezten dituzte eta. Hala eta guztiz ere, aplikazio hauetan metalek ordezkatu ahal izateko, plastikoen propietate mekanikoak hobetzea da ezinbesteko lehen baldintza.

Sendotze-zuntzen erresistentzia eta zurruntasuna, eta polimeroaren arintasuna konbina-
tuz, egiturak osatzeko beharrezkoak diren aurrebaldintzak diren propietate erresistikorren eta densitatearen arteko erlazio (E/ρ eta σ/ρ) egokiak lor daitezke, askotan metalek izaten dituz-
tenak baino askoz hobeak.

Material berri hauen garapenak ekarri dituen zenbait hobekuntza bezala aipa daitezke, adibide gisa, egazkinen eta automobilen sektoreetan erretzaileen kontsumo murrizketak, nor-
gehiagokako kiroletako abiadura-irabaziak, misil estrategikoen ailegatze luzeagoa, edota garraio eta espazioko aplikazioetako zama erabilgarriaren areagotzea.



2 irudia. Fokker F 100 egazkinarentza-
ko PEEK pieza bat [2]

2.2.1. Polimero termoplastikoak eta termoegonkorak konpositeetan: abantailak eta desaban - tailak

Propietate mekaniko egokiez gain, egiturak osatzeko kandidatoak diren materialek beste zenbait eskakizun bete behar dituzte, adibidez merkeak eta prozesatzeko erreztasuna izatea. Hala ere, hiru baldintza hauek aldi berean lortzea ez da gauza batere erreza. Urteak joanak dira errefortzatutako polimero termoegonkorak, esate baterako karbonoz sendotutako epo-
xiak, merketasuna eta egiturak osatzeko gaitasuna aurkezten ari direnetik. Betidanik ordea material hauek zailtasun handia aurkeztu izan dute prozesu automatizatuetan parte hartzeko, zeinak oso garrantzitsuak baitira produkzio kopuru handiak lortu nahi direnean. Material ter-
moplastikoak, zizta-moldeaketaz prozesatzen ahal direlarik, termoegonkorrek utzitako hutsu-
ne hau betetzeko gaitasuna dute printzipioz.

General Electric-eko ikertzaileek 1968. urtean zera adierazi zuten: *goi mailako termo -
plastiko gehienak ez dira merkeak, eta eskuragarriak gertatzen direnak, eskatzen zaizkien erabiletarako, ez dute erantzun sendorik, ez eta erresistentzia kimikorik ere, batez ere goi-
tenperaturatan* [3]. Horregatik inposatu omen ziren termoplastikoak garai hartan forma zai-

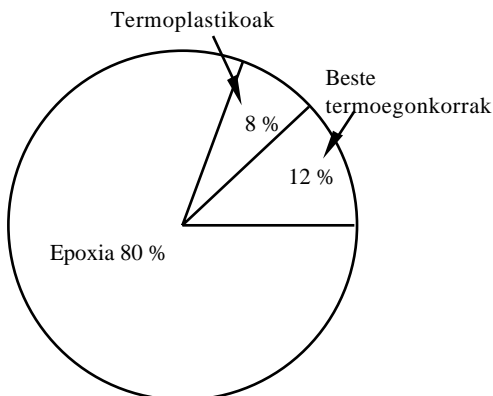
lak, zama txikiak, eta iraupen handia eskatzen zituen zizta-moldeaketako produktuen merkaturuan.

Matrize termoeгонkorrek erabili izan dira zurruntasun eta erresistentzia handiko piezak behar izan direnean, normalean egiturak osatzeko. Termoplastikoak, prozesatzeko duten erreztasunagatik, nahiago izan dira produkzio handietarako, eta termoeгонkorrek, erretikulazio aurretik zuntzak matrizen baitan ipintzeko erraztasuna ematen baitute, ia artesauki fabrikatuak izaten dira. Azken hamarkada honetan, ordea, erantzun altuko polimeroen agertzearekin batera, nola hala Poli-eter-eter-zetonak (PEEK), Poli-eter-imidak (PEI) edota Poli-eter-sulfonak (PES), egoera nahiko aldatu dela dirudi. Honela, zuntz luzez indartutako PEEK-a, adibidez, epoxi edota poliamida sistema termoeгонkor klasikoekin norgehiagokan aritzeko sortu da aeroespazialaren eremuan. Gaur egun, bolumen handitan produzitu nahi diren eta egiturak osatzeko baliagarriak izango diren konpositeen garapenarekin, transizio garai batean gaudela dirudi non merkatu industrialaren garapena gertatzen ari baita [2].

Matrize termoplastiko eta termoeгонkorrez eginiko konpositeek eskeintzen duten aukeraren barruan, lehenek bi abantaila argi erakusten dituzte besteen aurrean. Prozesaketa arloari dagokionez, azkartasuna bero trukaketa prozesu simple baten ondoren itxura eman ahal izatek datorkio, osagai desberdinak itxuremate operazio desberdinetan egin daitezkeelarik. Gainera, materiala berziklatzeko posibilitatea ere eskeintzen dute. Erabilerari dagokionez, kontutan hartu behar da natura desberdineko polimero sintetikoek kopurua handia dela, inguru-giro erasokorrei eusteko oso aproposak diren polimero kristalkorrak barne.

Termoplastiko matrizeko konpositeek beren desabantailak ere badituzte termoeгонkor matrizeko konpositeen aurrean. Honela, beira-transizio tenperatura behe-rago agertzen da, kanpo-indarrak jasateko ahalmena mugatzen diena. Sistema hauetan erretikulaziorik ez egotean, zurruntasuna galdu egiten da eta isurtzeko sentikortasuna handitu. Urtutako termoplastikoen liskatasunak, bestalde, zuntz luzeen bustitze prozesua zaildu egin dezake. Honekin batera zuntzaren eta matrizen arteko itsaspena ere txartu egin daiteke. Beste desabantaila izan daiteke baita ere tenperatura handiek tresna garestiagoak eskatzen dituztela.

Erantzun oneko konpositeen merkaturan, 3 irudiak erakusten duen bezala, termoeгонkorrek termoplastikoen aurretik nabarmen agertzen dira. Termoplastikoek termoeгонkorrek ordezka ditzaten denbora beharko da, eta anartean, ikerlan ugari material berri hauen portaera hobeto ulertzeko.



3 irudia. Termoplastikoen erabilera termoeгонkorren aurrean konpositeak egiteko [4]

2.3. Matrisea termoplastikozkoa duten material konposatuen teknologiak eta erabilerak zuntz-luzera eta portzentaiaren arabera.

Ezagutzera eman zirenetik termoplastikozko konposite-sistemek ongi berezitate bi teknologia desberdin ezagutu dituzte. Alde batetik zuntz eten eta laburreko sistemak daude, zuntzen itxura erlazioa $L/D=10-1000$ edota beren luzera $L=0.25$ mm inguruan dutenak. Sistema hauek izugarritzko bertsatiltatea dute moldeozko konposatu bezala, eta nahiz eta diseinatzaileen konfidantza emeki-emeki handitzen doan, berezkoak zaizkien ezaugarrietatik, hau da errefortzuaren portzentai eskasagatik eta zuntzen orientazio eza eta laburragatik, mugatutako zurruntasuna eta erresistentzia erakusten dute. Beste aldetik urte askotan zuntz jarraiko estanpatutako konposite-xaflen osagarriak izan diren materialak aurkitzen ditugu, hau da, errefortzu-portzentai eta zuntz-luzera ertainetakoak ($\% 50$ eta $L=50\text{mm}$), bere bustigarritasun eskasagatik eta zuntz-luzera-banaketa uniformeak lortzeko aurkeztu arazoenatik nahiko oztopo handiak izan dutenak orain arte material erresistikorrak bezala gartzeko. Bi sendi hauek oraindik ere hazten doaz eta, materialen eboluzioak eta diseinurako gaitasunaren hobetzeak material hauen aplikazioak ugaltaraziko dituelako itxaropena dago. Azken hamarkada honetan beste zenbait termoplastiko-sistema garatzen izan dira baita ere. Hauen artean aurkitzen ditugu zuntz luze eta portzentai handiko moldeaketarako konpositeak. Hauek, zuntz luzeko sistema klasikoei (termoegonkorrei) zailtasunean eta tolerantzia dimensionalean irabazten diete, zizta-moldeaketa arrunteko materialen bertsatiltate osoa galdu gabe. Bestalde, zuntz jarraiz sendotutako termoplastikoak agertzen ari dira baita ere, zeinak aircraft-etako egiturak osatzeko kandidatoak izateaz gain makinaria industrialaren sektorean ere erabiltzen ari baitira. Esate baterako APC-2-an (PEEK/karbono konposita) E/p altuak, abrasiorako erresistentzia oso onarekin eta deformakortasun apur batekin konbinatzen dira aplikazio hauek posible izateko. Makinaria industrialerako garrantzia izaera termoplastikoak ekartzen dio, merkatu honek produkzio abiadura handiak eskatzen baititu. Azkenik portzentai handiekin sendotutako zuntz jarraiko termoplastiko sistemak garatzen ari dira baita ere [5]. Ondorengo atala, atal honetan aurkeztutako lehen taldeari, ZMSTP-ei alegia, eskaintzen zaio.

2.4. Zuntz Motzez Sendotutako Termoplastikoak (ZMSTP): osagaiak eta fabrikazioa.

Zuntzez sendotutako termoplastikoak merkatu europearrean 1960. urtearen inguruan agertu ziren, ICI etxeak Britainia Handian eta BAYER-ek Alemanian beira zuntzez indartutako poliamidak aurkeztu zituztenean. Geroztik ZMSTP-en merkatua asko hazi da. Honela, erabilera zabaleko plastikoei (poliolefinak, polimero estirenikoak ...) eta baita polimero teknikoei ere (poliamidak, poliester aseak, poliazetalak) beira-zuntz laburrak hasi zitzaizkien eranstean. Zuntzez sendotutako materialak polimero hutsen aurrean zenbait abantaila eskeintzen zituen: erresistentzia eta zurruntasun handiagoa, portaera termiko hobea, eta batez ere egonkortasun dimensionala.

Erretxinak karbonozko ala aramidazko zuntzez indartzea orain dela ez hain besteko gauza da, eta polimero hutsarekiko dituzten abantailak kualitatiboki beirazkoenak bezalakoak izan badaitezke ere, propietate mekanikoei dagokienez, kuantitatiboki desberdintasunak izaten dira.

2.4.1. Matriseak

Polimero termoplastikoen zerrenda luzea dela eta, ZMSTP-entzako matrize aukera zabal da. Gaur arte poliolefinen artean dentsitate altuko polietilenoa (HDPE), polipropilenoa (PP)

poliestirenoa (PS), estireno-akrilonitrilo kopolimeroa (SAN) eta akrilonitrilo-butadieno-estirenoa (ABS) erabili izan dira. Goi-erantzuneko polimeroen artean (poliamidak, poliesterrak, polisulfonak, polieterezetonak...) erabiltzen dira konpositeentzat matrize gisa. Azken bi hauek izango direnez lan honetan aukeratutako ZMSTP-en matrizeak, beraiei buruzko argitasun gehiago atal esperimentalean eskeintzen da.

2.4.2. Zuntzak

2.4.2.1. Beira-zuntzak

Egipziarrek beira erabili izanagatik, beiraren teknologia ez zen benetan garatu 1930.en urtean ehungintzak bere produktuetarako erabiliko zuen arte. Urte batzuk geroago, erretxina termoeogonkorren agertzearekin batera konpositeetan errefortzu bezala agertzen hasi zen, eta aplikazio hau segituan hedatuko zen termoplastikoen eremura.

Beira mota zenbait ezagutzen dira, bere konposizioaren eta erabileraren arabera. Praktikan beira erabilienak silizean (SiO_2) oinarritzen dira. Beira-zuntz mota desberdinek beren osagaiak portzentai desberdinetan izaten dituzte, eta fabrikazio prozesuak ere aldatzen dira zenbait kasutan. Hori dela eta izen desberdina ematen zaie. Guk erabili dugun beira zuntza E-beira da.

2.4.2.2 Karbono-zuntzak

Lan honetan erabilitako karbono zuntzak, poliakrilonitrilo (PAN) aitzindaritik abiatuz, teknologia prozesu konplikatu baten ondorioz lortzen diren produktuak dira. Lan honetan erabili ditugun erresistentzia altuko karbono-zuntzak lortu arteko prozesuak etapa hauetan laburbiltzen dira: poliakrilonitrilo aitzindariarenaren lortzea, harilkatzea (orientazioa emateko), karbonizazioa (1500 °C, nitrogenoan). Karbono-zuntzek, modulu altuko karbono-zuntz izenarekin ezagutzen direnak, bostgarren prozesu bat ere jasan dezakete: grafitizazioa.

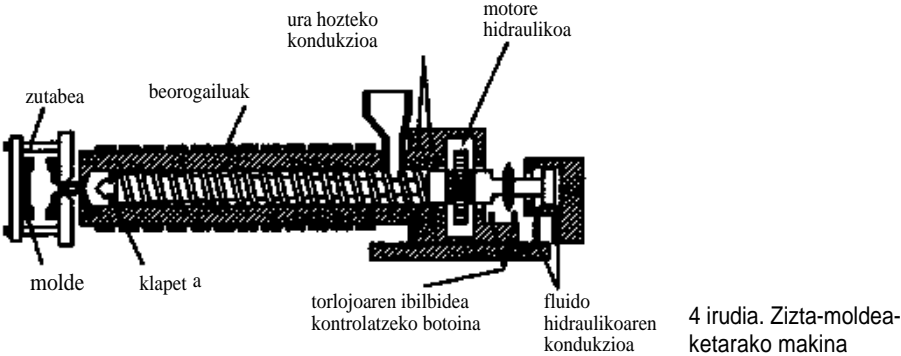
Konpositeetan errefortzu gisa erabiltzeko, batez ere erretxinekiko bateragarritasuna hobetzeko, tratamendu kimikoak jaso ditzakete azken urrats batean.

2.4.3. Fabrikazioa

Gaur egungo ZMSTP-en prozesatzaileek, nahastea egiterakoan, jadanik urtuta dagoen polimeroari eransten dizkiote zuntzak, hauek hobeto babesteko asmoz. Lan honen abiapuntua material komertzialaren ezaugarritzea izango da, eta helburua, moldeatutako materialaren mikroegitura eta propietate mekanikoak aztertzea.

Gaur egun moldeatutako piezak lortzeko ezagutzen den teknikarik baliagarriena zizta-moldeaketa da. Zizta-moldeaketa prozesu zikliko bat da non zuntzak dispersatuak dituen urtutako materiala molde itxi batean sarrarazten den ziztaz. Bertan hozterakoan, moldearen itxura duen ZMSTP pieza lortzen da.

Zizta-moldeaketa prozesuan hiru atal bereizten dira: lehenik ziztarako unitateak materiala eraldatzen du, materialari solido egoeratik urtutako egoerara pasa araziz temperatura inplikatu dagoen prozedura baten bitartez. Baita ere plastifikatze izenarekin ezagutzen ohi da atal hau. Bigarrenik, moldearen betetzea gertatzen da, ziztadaren ondoren. Azkenik, hoztu eta, materiala solidotu egingo da moldearen itxura hartuz. Era honetan aplikazio konkretu baterako erabilgarria den pieza lortuko da.



2.5. ZMSTP-en mikroegitura aldagaiak

a) Zuntz-portzentaia

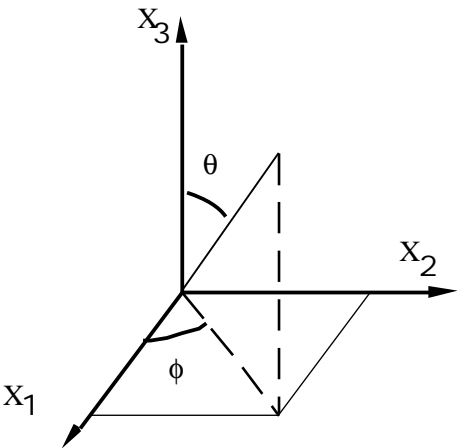
Aldagai honek konpositean ipini diren matrize eta zuntzen kopurua zehazten digu. Nahiz eta fabrikatzaileek nahiago duten pisu-portzentaia definitu, propietate mekanikoen azterketan bolumen-portzentaia beharrezkoa izaten da. Konpositeen zuntz-bolumen-portzentaia era honetara emana dator:

$$V_f = \frac{\rho_c}{\rho_f} \cdot W_f$$

non V_f eta W_f zuntzen bolumen eta pisu portzentaia baitira, hurrenez hurren, eta ρ_c eta ρ_f konpositearen eta zuntzaren dentsitateak.

b) Zuntzen orientazio egoera

Zizta-moldeaketaz lortutako konpositeetan behar-beharrezkoa da orientazio egoera ongi definitua izatea. 5 irudiak zuntz baten orientazioa hiru dimentsiotan nola egin daitekeen azaltzen du.



5 irudia. Zuntz baten orientazioaren definizioa 3D-tan

d) Zuntzen luzera-banaketa

ZMSTPen zuntz-luzera banaketak prozesaketa aurretik eta ondoren ez dira berdinak izaten, zuntzak txikituak izaten baitira prozesatzerakoan. Batzbesteko zuntz luzera, L_n , era honetan definitzen da:

$$L_n = \frac{\sum i L_j}{\sum i}$$

e) Zuntz/matrize gainazal arteko itsaspena

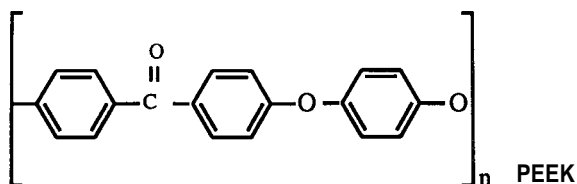
Behar beharrezkoa konpositearen etendura propietateak auresan ahal izateko, normal-ki, ebakidura-tentsioa izaten da itsaspen maila kuantifikatzeko erabiltzen den parametroa. Hala ere, neurraketa kualitatiboak errezagoak dira burutzen, adibidez ekorketazko mikroskopia elektronikoa (EME) edo saiaketa dinamiko-mekanikoen bitartez.

3. ATAL ESPERIMENTALA: MATERIALAK ETA TEKNIKAK

3.1. Lehengaiak

3.1.1. Poli-eter-eter-zetona (PEEK)

PEEK-a polimero kristalkorra da. ICI etxeak (Bretainia Handia), munduko produtzitzaile bakarra denak, Victrex izenarekin merkaturatzen du. Gaur egun polimero honen sintesia bis-4-halogeno-fenil zetonen eta bis-4-hidroxifenil zetona-ren gatzien polikondentsazio erreakzioen bitartez burutzen da, 280-340°C-tan, solbatzaile gisa zenbait diarilsulfonak erabiliz.



PEEK-ak oso ongi mantentzen ditu bere propietate mekanikoak goi-tenperaturatan. Honekin batera, beste zenbait ezaugarri garrantzitsu ere aurkezten ditu, esate baterako erresistentzia kimiko handia, erantzun ona suaren aurrean (erretzerakoan produktu toxiko eta ke gutxi ateratzen ditu), eta propietate tribologiko eta elektriko onak. Gainera gamma erradiazio-ari ongi eusten dio. Alabaina, bertute guzti hauek garesti ateratzen dira: 15.000 pta/Kg.

1 taula. PEEKaren zenbait propietate fisiko

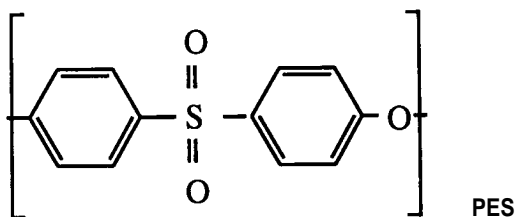
Liskatasun intrinsekoa 25 °C-tan [η]	1.01 dl/g
Pisu molekularra (Mw)	30500
Beira transizio tenperatura (Tg)	135 °C
Urtze tenperatura (Tm)	335 °C
dentsitatea (ρ)	1.2626-1.4006 (g/cm ³)
erresistentzia dielektrikoa	19 KV/mm
Hedatze-koefiziente lineala (α)	4,7.10-5 (°C ⁻¹)

Piezen fabrikazioak ez du zailtasun berezirik aurkezten emandako beroa nahikoa baldin bada polimeroaren urtze puntua ongi gainditzeko. Bere kristaltasun maila, eraldaketa baldintzen menpe dago, eta bereziki, hozte abiadurarekiko menpekotasun bortitza du.

3.1.2. Poli-eter-sulfona (PES)

Lan honetan erabilitako PES-a polimero amorfoa da, ICik aurkeztu zuena 1972. urtean Victrex PES izenarekin. Badira ere beste zenbait etxe Polisulfona merkaturatzen dutenak: UNION CARBIDE (Udel, 1966; Radel 1976), 3M (Astrel, 1967), eta BASF (Ultrason E eta Ultrason B).

PESa sintetizatzen duen monomeroa bifeniloxidoa eta SO_2Cl_2 -aren arteko erreakzio baten bitartez lortzen da. Polimerizazioak kondentsazio-mekanismoa jarraitzen du, ingurune polar batean, katalizatzaile baten eta beroaren laguntzarekin.



PESak ere ezaugarri mekaniko onak ditu, temperatura tarte zabalean ongi mantentzen direnak. Gainera PES-ak egonkortasun termiko oso ona du, gardena da, propietate dielektriko onak ditu, eta suaren aurreko erantzun egokia aurkezten du. Piezen lorpena termoplastikoentzat dauden metodo klasikoak bitartez burutzen da [6, 7]

3.1.3. Sendotze-zuntzak

E-Beira

Konpositeetan normalki erabiltzen den beira-zuntza E-beira da. Bere konposizioa eta ezaugarri batzuk 2 eta 3 tauletan aurkezten dira.

2 taula. E-beira-zuntzaren osagaiak

Osagaia	pisu-portzentaia (%)
Silizea (SiO_2)	53-54
Alumina (Al_2O_3)	14-15.5
Karea (CaO) eta Magnesita (MgO)	20-24
Boro oxidoa (B_2O_3)	6.5-9
Fluora (F)	0-0.7
Beste oxidoak	< 1

3 taula. E-beira-zuntzaren zenbait propietate

Dentsitatea (ρ)	2.54 g/cm ³
Erresistibitate elektrikoa	$10^{12} - 10^{19} \Omega/\text{cm}$
Hedatze termikoa (α)	$5 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$
Young-en trakzio modulua (E)	72-76 GPa
Etendura tentsioa trakzioan (σ_b)	2.3 GPa
Etendura deformazioa trakzioan (ϵ_b)	% 3.5

Erresistentzia handiko karbono-zuntzak

Lan honetan erabiltzen diren zuntzei erresistentzia handiko karbono-zuntz (HR) deritze. Hau da, Poliakrilonitrilo aitzindari batetik abiatuz grafitizazioa ez beste etapa guztiak jasan dituzte: estabilizazioa, oxidazioa, eta pirolisia karbonizazioa arte.

4 taula. Erresistentzia handiko karbono-zuntzaren propietateak

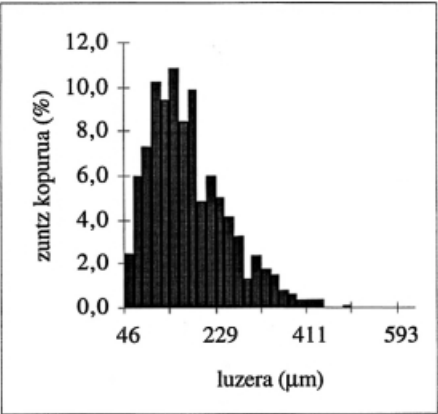
Dentsitatea (ρ)	1.79 g/cm ³
Erresistibitate elektrikoa	$10^{-3} - 10^{-4} \Omega/\text{cm}$
Hedatze termikoa (α)	$- 0.2 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$
Young-en trakzio modulua (E)	210-220 GPa
Etendura tentsioa trakzioan (σ_b)	5.0 GPa
Etendura deformazioa trakzioan (ϵ_b)	% 2.1

3.1.4. ZMSTP komertzialak

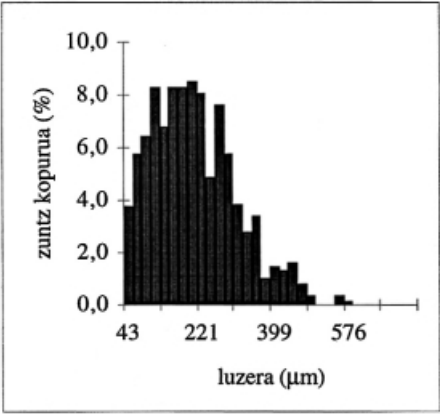
ICI etxeak banatzen dituen polieterzetonazko lehengaien artean, lehen aipatutako PEEK hutsaz gain, pisuan ehuneko hogeitahamarra duten beira-konpositea (Victrex PEEK GL 30) eta karbono-konpositea (Victrex PEEK CA 30) ditugu abiapuntuko material bezala.

PESari dagokionez gauza bera, PES hutsa dugu alde batetik, eta bestetik, ehuneko hogeitahamarrarekin (pisuan) indartutako beira-konpositea (Victrex 4101 GL 30) eta karbono-konpositea (Victrex 4101 CA 30).

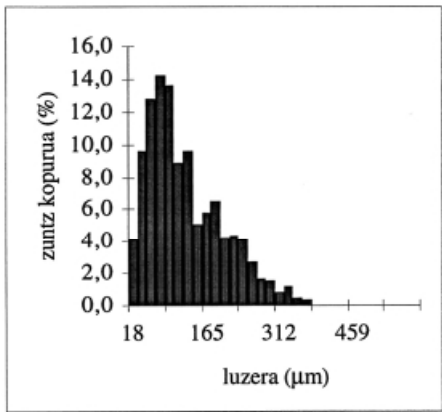
Konposite hauen zuntz-luzera banaketak 6 irudian aurkezten dira.



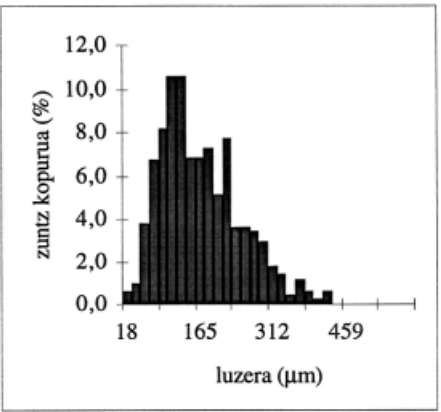
(a) VictrexPEEK 450 CA 30



(b) Victrex PEEK 450 GL 30



(c) Victrex PES CA 30



(d) Victrex PES 4101 GL 30

6 irudia. PEEK eta PES matrizedun ZMSTP komertzialen zuntz-luzera banaketak prozesaketa aurretik

3.2. Teknikak eta baldintza esperimentalak

3.2.1. Moldeatutako piezen fabrikazioa

Estruiketa

Brabender Plasticorder tresna bat erabili da estruiketarako, L/D=25 itxura erlazioa duen torlojoarekin lan egiten duena. Aukeratutako tenperatura 400 °C-koa izan da. Haserako materialen nahaste egokien bitartez, portzentaiak aldatu ahal izan ditugu, era honetan sendotze-zuntzak ehuneko 10 eta 20-an (pisuan) dituzten konpositeak ere lortu ditugularik. Horrela, ikerketarako, 10 taulan aurkezten ditugun material hauek ditugu:

5 taula. Prozesatutako materialak

Zuntz-portzentaia pisuan (Wf)							
Matrizia	Beira-zuntzak				Karbono-zuntzak		
	hutsa	% 10	% 20	% 30	% 10	% 20	% 30
PEEK	peek	Gpeek10	Gpeek20	Gpeek30	Cpeek10	Cpeek20	Cpeek30
PES	pes	Gpes10	Gpes20	Gpes30	Cpes10	Cpes20	Cpes30

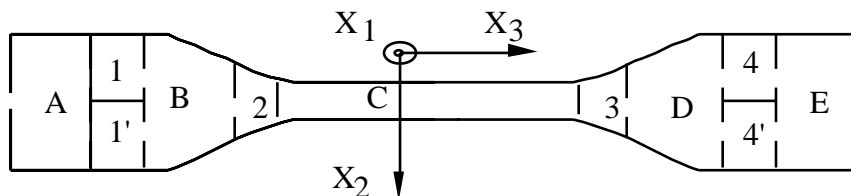
Zizta-moldeaketa

Piezak moldeatzeko makina Battenfield BA230 E bat da, materialaren plastifikazioaren, ziztatzearen eta solidotzearen ondoren, traxziorako laginak ematen dituen ASTM-D-638-IV arauari jarraiki. Lan-baldintzak honako hauek izan dira:

- plastifikazio-tenperatura: 370-390 °C artean matrizen eta zuntz-portzentaiaren arabera.
- zizta-abiadura: 2700 mm/min baino handiagoa

- zizta-presioa: 2000 bar

- moldearen temperatura: 165 °C, bestelako aipamenen ezean. Hozte denbora moldean 60s-koa izan da.



7 irudia. Zizta-moldeaketaz lortutako trakziorako lagina. Dentsitate neurketak: 1, 1', 2, 3, 4 et 4' eskualdeetan burutu dira. EKD neurketa: 4 eta 4' arteko eskualdea. Zuntz-portzentaia: A, B, C, D, E eskualdeak. Ardatzak: X₃ moldearen betetzearen norabidea eta X₁, eta X₂ materialaren beste bi ardatz nagusiak dira.

3.2.2. Mikroegituraren ezaugarritzea

3.2.2.1. Mikroskopia optikoa eta irudien analisisa

PEEK konpositeak azido sulfurikoan disolbatu, zuntzak iragazi, eta hauekin suspensio bat prestatzen da poli-metil-metakrilato disoluzio diluitu batean. Tintta batzuk jaurtitzen dira mikroskopia-xfila batean. Disolbatzailea lurruntzen utzi eta bere baitan zuntzak ongi sakabaturuta dituen mintz garden bat lortzen da. Filma *Leitz Aristomet* mikroskopia batean behatzen da. Zuntzen luzera eta diametroa *Sony* bideo kamera eta irudien analisirako prestatutako programa informatiko baten laguntzaz burutzen da. Gutxienez 500 zuntz neurtzen dira neurketa bakoitzeko. Programa estatistiko baten bitartez zuntz-luzera banaketak kalkulatu dira.

3.2.2.2. Ekorketako Mikroskopia Elektronikoa (EME)

Trakzio saiaketetan erabilitako laginen etendura-gainazalak *Hitachi* mikroskopia elektroniko baten bitartez ikertu dira, 15 KV-tan. Laginei, mikroskopiotik pasa aurretik, urrezko mintz fin bat eman zaie gainazalean, elektrikoki karga ez ditezten.

3.2.2.3. Ekorketako kalorimetria diferentziala (EKD)

Analisi hau 20 °C/min berotze-abiaduran egin da, Perkin Elmer kalorimetro batean. PEEK-aren kristaltasun-maila ekuazio honen bitartez kalkulatu da:

$$X_c = \frac{(H_m - H_c)}{W_m \cdot H_x} \cdot 100 \quad (1)$$

H_m eta H_c, hurrenez hurren, esperimentalki neurtutako urtze eta kristaltze-entalpiak dira; W_m PEEK matrizen pisu-portzentaia konpositean, eta H_x=130 J/g erabat kristalinoa den PEEK-aren urtze-entalpia [8].

3.2.3. Saiaketa mekanikoak

Trakzioa

Zizta-moldeaketaz lortutako laginen ezaugarritze mekanikoa INSTRON 4301 batean egin da 5 mm/min abiaduran eta 25 °C-tan. Saiaketa hauetatik Young-en modulua (E), isurpen-puntuko tentsioa eta deformazioa (σ_y, ϵ_y) eta etendurako tentsioa eta deformazioa (σ_b, ϵ_b) neur-tzen ditugu. σ - ϵ kurben balioak gutxienez lau laginen batzbestekoak dira.

Saiaketa harmonikoak

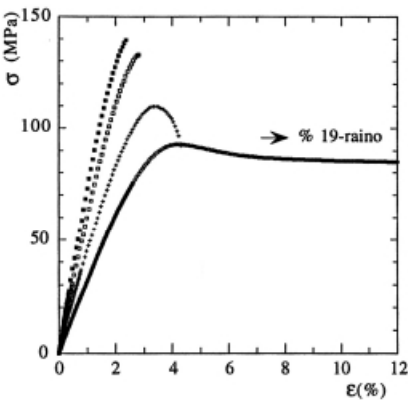
Materialen espektroskopia mekanikoa, zizta-moldeaketa-laginen erdiko eskualdetik lauki zuzen itxurarekin (30x5x2 mm) moztutako zatietan burutu dira. *Polymer Laboratories* etxeko liskaelastometro bat erabili da honetarako, kantiliber geometriarekin flexio moduan. Tenperatura tartea 50-250 °C-takoa da, maiztasuna 1 Hz, eta berotze abiadura 4 °C/min. Deformazioaren anplitudea 64 mm-koa, zeina moldearen betetzearen norabidearekiko per-pendikularra baita.

4. EMAITZAK ETA EZTABAIDA

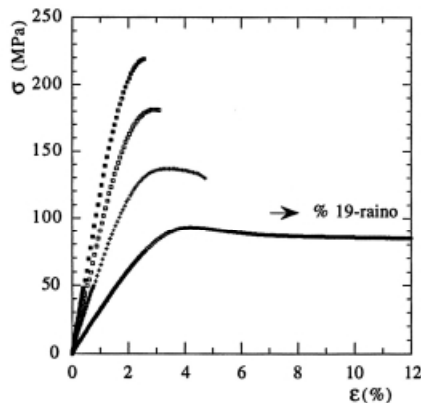
4.1. Portaera mekanikoa trakziopean

4.1.1. PEEK/GF eta PEEK/CF

8 eta 9 irudietan PEEK/GF eta PEEK/CF konposite-sistemen tentsio-deformazio kurba esperimentalak erakusten dira. Lehen kurba, bi irudietan, PEEK hutsari dagokio. Bertan PEEKak portaera lineala erakusten du deformazio txikitik, eta ondoren deformazio tarte bat aurkezten du non tentsioa hazten doan era ez-lineal batean. Hazkuntza ez-lineal honek ten-sio gorena (isurpen edo etsitze puntua) azaltzen den arte irauten du. Orduan materialak ez du etsitzen amorfoa denean bezainbat (ikusi 10 irudia PES arentzat), tentsioak ez baitu ia beherakadarik, eta konstante mantentzen da etendura agertzen den arte. Deformazio-proze-suaren amaiera etendurarekin bat gertatzen da, PEEKa %19 deformatu denean.



8 irudia. Konpositeen tentsio-deformazio kurbak: (○) PEEK, (+) GPEEK 10, (□) GPEEK 20, (■) GPEEK 30



9 irudia. Konpositeen tentsio-deformazio kurbak: (○) PEEK, (+) CPEEK 10, (□) CPEEK 20, (■) CPEEK 30

Zuntzez indartutako PEEK konpositeei dagokienez, ezustekorik gabe, zuntz-portzentaia handitzen den heinean jatorrian neurtutako kurbaren malda (Young-en modulua) eta tentsio gorena (erresistentzia) handitzen direla ikusten dugu, eta hauekin batera, deformakortasuna txikitu egiten dela.

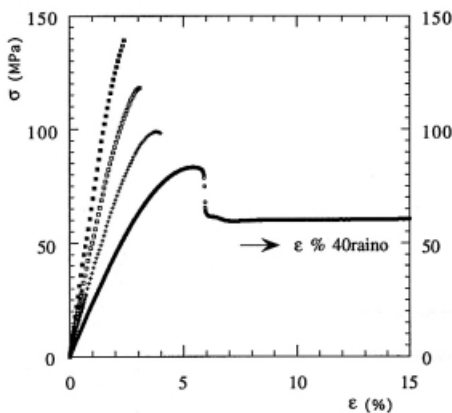
Propietate mekaniko adierazgarriak 6 Taulan aurkezten dira. Young-en modulua eta tentsio-gorenak bi sistemetan eboluzio berdintsua jarraitzen dutela nabarmentzen da hemen. Gainera, esan beharra dago, zuntzen presentziak eragindako etendura-deformazioaren apaltzea dela eta, zuntz-portzentai txikia duten konpositeek erdiesten dutela soilik etsitze-puntua .

6 taula. PEEK/GF eta PEEK/CF konpositeen propietate mekanikoak

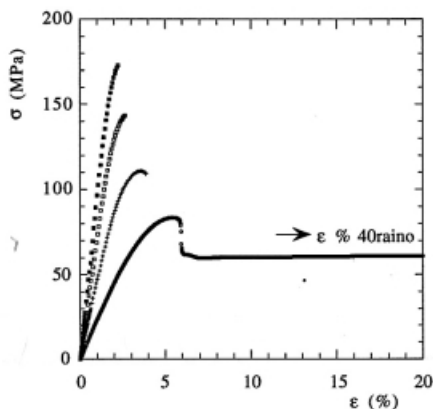
Materiala	E (GPa)	σ_y (MPa)	ϵ_y (%)	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)
PEEK	3.1±0.1	91±1	4.1±0.1	86±4	19±8
GPEEK 10	4.7±0.4	109±1	3.3±0.1	99±9	3.9±0.5
GPEEK 20	6.0±0.8	-	-	129±3	2.7±0.1
GPEEK 30	7.4±0.3	-	-	139±1	2.4±0.1
CPEEK 10	6.4±0.5	136±1	3.4±0.1	130±2	4.7±0.2
CPEEK 20	9.3±0.5	-	-	181±1	3.0±0.1
CPEEK 30	12.4±0.8	-	-	216±2	2.5±0.1

4.1.2. PES/GF eta PES/CF

PES/GF eta PES/CF sistemen portaera mekanikoaren aurkezpena 10 eta 11 irudietan egiten da. PES hutsaren kurbak tentsio beherakada nabarmena agertzen du etsitze puntua eta gero, nahiko ongi garatutako kristaltasuna zuen PEEKak erakusten ez zuena. Zuntzen erans-teak bestalde, PEEK sistemetan bezalaxe, zurruntasuna eta erresistikortasuna hobetzen eta deformakortasuna apaltzen duela ikusten dugu ikertutako PES sistemetan. Matriza zein den arabera, ordea, propietate mekanikoen arteko desberdintasun kuantitatiboak agerian gelditzen dira. Propietate mekanikoen desberdintasun hauek, materialen migroegiturak aurkeztuak izango direlarik, aztertuko ditugu aurrerago.



10 irudia. Konpositeen tentsio-deformazio kurbak: (○) PES, (+) GPES 10, (□) GPES 20, (■) GPES 30



11 irudia. Konpositeen tentsio-deformazio kurbak: (○) PES, (+) CPES 10, (□) CPES 20, (■) CPES 30

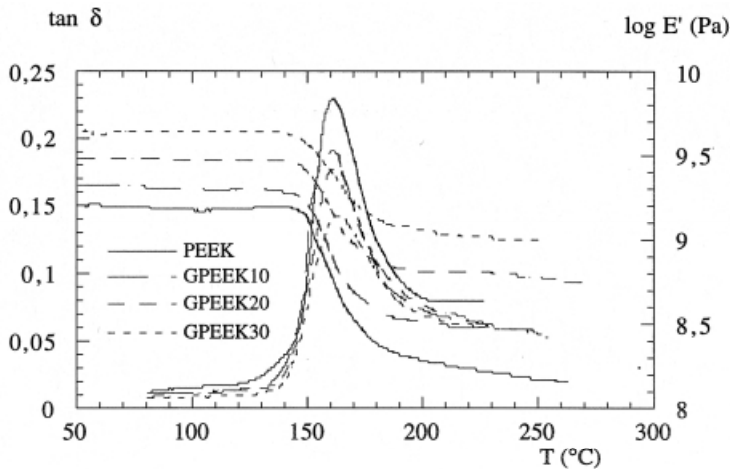
7 taula. PES/GF eta PES/CF konpositeen propietate mekanikoak

Materiala	E (GPa)	σ_y (MPa)	ϵ_y (%)	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)
PES	2.28±.003	83.2±0.3	5.4±0.1	62.0±1.6	41±12
GPES 10	3.75±0.11	98.3±0.8	3.8±0.1	97.7±0.9	4.0±0.1
GPES 20	5.11±0.70	-	-	118.7±3.0	3.1±0.1
GPES 30	6.76±0.38	-	-	139.9±1.2	2.6±0.1
CPES 10	4.66±0.31	110.5±0.4	3.5±0.1	107.9±0.6	4.0±0.1
CPES 20	7.29±0.42	-	-	138.7±8.3	2.7±0.3
CPES 30	10.2±0.28	-	-	172.4±3.4	2.2±0.1

4.2. Espektroskopia mekanikoa

Materialen egituraren ikerketari, tenperatura tarte zabalean, ezarritako kanpoko indar harmonikoen peko erantzuna dela medio, espektroskopia mekanikoa deritzo. Ikerketa honek gure materialen (PEEK erdikristaldua eta PES amorfoa) ezaugarri liskaelastikoak ezagutzeko aukera emango digu. Baita ere, frogatuko dugu, konpositeen zuntz-matrize arteko itsaspen-maila ezagutzeko tresna egokia dela espektroskopia mekanikoa.

12 irudiak, E' pilatze-moduluaren eta xahutze-tangentearen (tan δ) portaerak aurkezten ditu 50-250 °C tartean, PEEKa eta bere beira konpositeentzat. PEEKaren beira-transizio-tenperatura (Tg), edozein beira-portzentairekin, 165 °C-tan konstante mantentzen dela ikusten dugu .

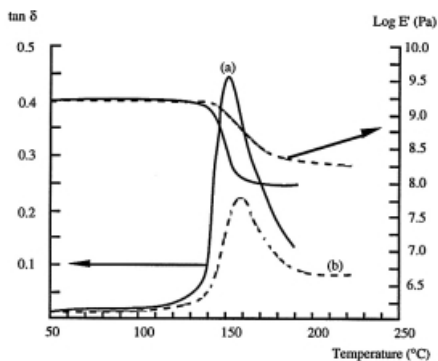


12 irudia. PEEK/GF konpositeen espektro mekanikoak

Ikertutako tenperatura-tarte honetan egitura aromatikoa duten polimero termoplastikoen ohiko transizio bitarra ez da agertzen. Izan ere, β transizioa PEEKarentzat -100 °C-tan agertzen dela ikusi izan da [9]. Gai honen inguruan ikerketak egin izan diren arren, β transizio hauen jatorria non den ez da batere garbi oraindik. Ba dirudi, makromolekular kateko zenbait zati laburrek eragina izan dezaketela fenileno unitatearen Φ-O-Φ edo Φ-CO-Φ eta beren unitate laburragoko talde-mugimenduen gainezarpenaren bitartez. Gainezarpen bertsua itxaron omen dai-teke PESarentzat, non SO₂ taldeak PEEKaren C=O taldearen antzera joka baitezake.

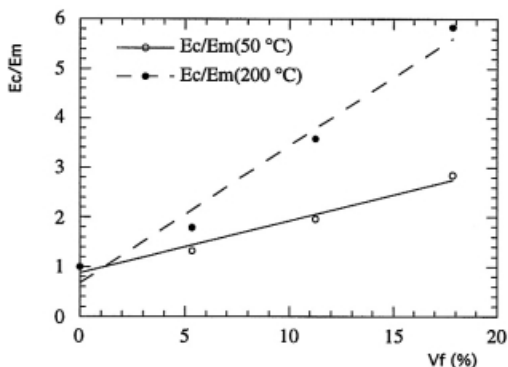
α transizioa eragiteko aktibazio energia β transizioa eragiteko behar dena baino handiagoa izaten denez, lehena goragoko tenperaturatan agertzen da. α gailurra, onartzen da loturik dagoela makromolekular katearen mikro-browniar mugimenduen haserarekin, non zati batzuk mugitzeko askatasuna daukaten eta beste batzuk mugatutakoa. Sinusoidal zikloetan, beira-egoeran dauden makromolekular zatiek, energia pilatzeko gaitasun handia dute, xahutzen hasten dena zatien mugimendua hasten delarik. Hau da α gailurraren altuerak balio handiak aurkezten dituenaren arrazoiak. Inflexio-puntu baten agerpena pilatze modulan eta goren bat galtze-modulu eta tangentean dira transizio honen ezaugarriak.

Konpositeen tan δ -ren gailurraren goierak beira-transizioan osagai liskaelastikoaren portzentaiaren arabera izan behar du. Zuntzek energi-galerarik ez dutenez, konpositeen zuntz-portzentaia zenbat eta urriagoa izan orduan eta konpositearen tan δ -ren gailurra garaigoa izango da, 12 irudiak erakusten duen bezala. Bestalde, eskualde kristalduetara kateen mugimenduarentzako oztopo direnez, zenbat eta PEEKa kristalduagoa eduki, orduan eta xahutze-gailur txikiagoa aurkeztuko du, 13 irudiak erakusten duen bezala. Honetaz gain, 13 irudian ere ikus daiteke beira-tenperaturaren agerpena aurreratu egiten dela apur bat ($T_g=150\text{ }^\circ\text{C}$) PEEK-aren kristaltasun-maila %14-ra jeisterakoan.



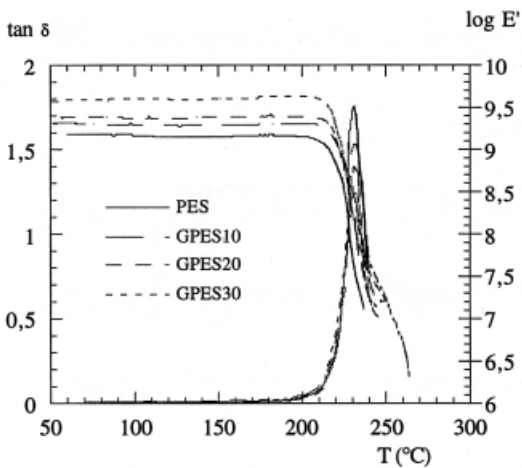
13 irudia. Kristaltasun desberdineko PEEK hutsoaren espektru mekanikoak (maiztasuna 1 Hz)
(a) $X_c = 14\%$ (EKD)
(b) $X_c = 30\%$ (EKD)

12 irudiak erakusten du baita ere zuntzek zurrunagoa egiten dutela materiala, edozein tenperaturatan. Alabaina, beira-transizio-tenperatura (T_g) gailditu eta gero da unea non eta zuntzen sendotzeak garrantzi handiagoa hartzen duen. Izan ere, definitzen badugu "r" eraginkortasun faktore bat era honetan: $E'_c/E'_m = 1 + rV_f$, ikusten da (14 irudia), tenperatura $50\text{ }^\circ\text{C}$ -tik $200\text{ }^\circ\text{C}$ -ra iragaterakoan, sendotzearen eraginkortasuna 0.10-tik 0.27-ra iragaten dela.



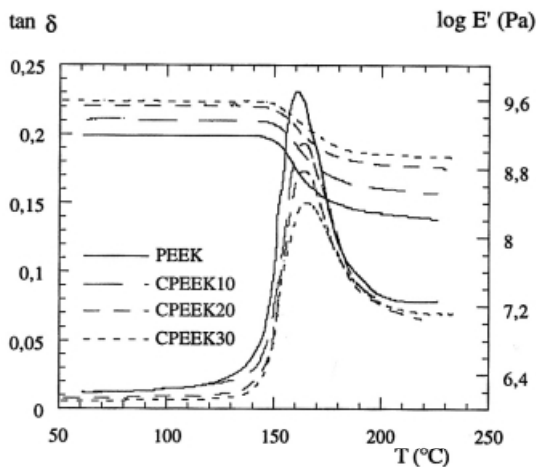
14 irudia. Beira-zuntzen sendotze-maila PEEKmatrizaren baitan: $50\text{ }^\circ\text{C}$ eta $200\text{ }^\circ\text{C}$ -tan.

Goiko hariari jarraituz, eramaten badugu orain matrizen egitura kristalkor izatetik erabat amarroa izateraino, alderdi liskatsuak garrantzi handiagoa hartuko duela onartu beharko dugu, eta beraz, xahutze-gailurra hazi egingo dela. 15 irudian PESaren xahutze-gailurra eta bere zuntz motzez indartutako konpositeen espektruak aurkezten dira. Itxaron zitekeen moduan, PESaren eta bere konpositeen xahutze-gailurrak arestiko PEEKa eta bere konpositeenak baino garaiagoak dira. Bestalde, pilotze-moduluari erreparaturik, ikusten da baita ere bi termoplastiko hauen beira-transizioen arteko tenperatura tartean PESa PEEKa baino zurrungoa dela.



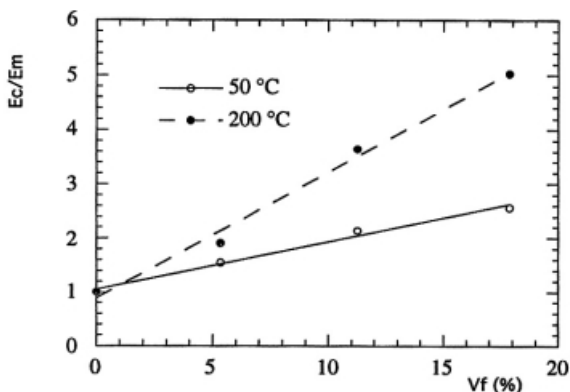
15 irudia. PES/GF konpositeen espektru mekanikoak. Maiztasuna 1Hz.

PEEK/CF konpositeen portaera mekaniko-dinamiko 16 irudian aurkezten da. Bertako kurben itxurak eta zuntz-portzentaiaren arabera E' eta tan delta-ren joerak, arestian aurkeztutako konposite-sistemenak bezalakoak dira. Era honetan, karbono zuntzak eranstekoan xahutze gailurraren beherapena ikusten da, nahiz eta, honekin batera, beira tenperaturaren agerpenean atzerapen ahul bat ere antzematen den.



16 irudia. PEEK/CF konpositeen espektru mekanikoak. Maiztasuna 1Hz.

Arestian aurkeztutako zuntzaren "r" eraginkortasun-faktorea karbonozko konpositeentzat kalkulatuz, ikusten dugu, lehen bezala, bere balioa hazi egin dela T_g -tik haruntzagoko tenperaturatan (17 irudia).



17 irudia. Karbono-zuntzen sendotze-maila PEEK matrizaren baitan: 50 °C eta 200 °C.

Zuntzmatrize gainazalarteko itsaspena

ZMSTP-etan zuntzmatrize gainazalen arteko itsaspen maila ezagutzeko badira teknika zenbait. Hauen bitartez ebakidura-tentsioa zuzenki zein den jakitea posible da. Alabaina, badira arazoak, txikiak ez direnak, aurretik konpontzeko. Lehenik, zaila da konpositearen fabrikazio prozesua urratsez urrats errepikatzea, batik bat fabrikatzaileek ez dutelako argibiderik eman nahi izaten. Honek ekar dezake saiaketa hauetan parte hartzen duten laginetan zuntz-matrize arteko elkarrekintzak benetakoak ez izatea, alegia bukatutako ZMSTP piezetan daudenak bezalakoak. Bigarrenik, ezaguna da, ebakidura tentsioa neurtzeko saiaketa zuzen hauen emaitzak ez direla errepikagarritasun onekoak, eta, gainera, itsaspena neurtzeko erabiltzen ohi diren metodoen artean ez dela maiz bateragarritasun egokia izaten [10].

Testuinguru honetan, garatu ditugun PEEK/GF, PES/GF, PEEK/CF eta PES/CF konposite-sistema hauen itsaspen-mailak konparatu ahal izateko analisi dinamiko-mekanikoa erabil daiteke. Hemen proposatuko dugun metodoa konpositeen xahutze-gailurraren beira-transizioko beharakadan oinarritzen da [11]. Metodo hau partikula esferikoez sendotutako polimeroekin erabilia izan da, eta baita ere zuntz motzez sendotutako elastomeroen itsaspena ikasteko. Berriki, guk ditugun sistemen antzeko ZMSTP-ekin ere argitaratu da lan bat [12]. Teoria honetan egin beharreko balizkamendua da xahutze-gailurraren beharakadan matrizaren natura lis-kaelastikoak eta zuntz/matrize gainazalak eragiten dutela. Beira eta karbono zuntzen xahutzea mespreziagarria izanik, zuntzen bolumen-portzentaia handitzen den heinean konpositearen xahutze-gailurra linealki beheratzen dela onar daiteke. Honela posible zaigu itsaspen-maila ezaugarritzeko "b" aldagaia ekuazio honen bidez ematea:

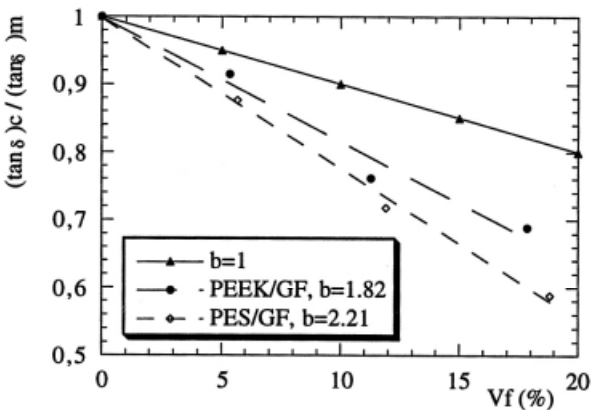
$$\frac{(\tan \delta)_c}{(\tan \delta)_m} = 1 - b V_f \quad (2)$$

Ekuazio honetan $(\tan \delta)_c$, konpositearen xahutze-ari dagokio eta $(\tan \delta)_m$ matrizarenari. Itsaspen aldagaiak $b=1$ balioa hartzen duenean, konpositearen xahutzea doi-doi egokitzen

zaio matrize portzentaiari dagokion konposite idealaren xahutzeari. Handitze bat "b"-ren balio positiboetan konpositearen xahutzearen beherakada batean isladatzen da. Hortik, zenbat eta "b"-ren balioa handiagoa izan orduan eta zuntz/matrize gainazalarteko itsaspena hobea izango da.

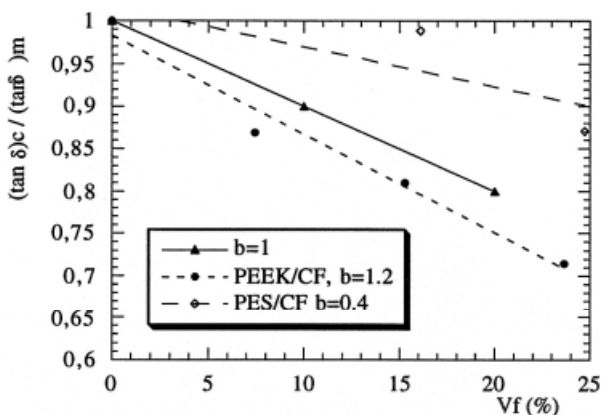
1 ekuazioan onartutako hipotesia baliagarria da matrizen kristaltze-maila, zuntzen orientazioa eta luzerak konstante mantentzen baldin badira. Ikusiko dugunez (ikus 4.3 atala), ikertutako PEEK eta PES sistema hauek, bi zuntz mota hauentzat, historia termiko berbera jasan dute prozesaketa atalean. PEEKaren kristaltasun-maila % 30-ekoa da lagin guztietan. Zuntz-orientazioari dagokionez, moldearen geometria aldagai nagusia dela suposatuko dugu eta beraz matrizen naturak zuntzen orientazioan eraginik ez duela. Azkenik, ikusiko dugun bezala, zuntz luzera ere konparagarria da zuntz mota bereko termoplastiko/zuntz bikote bakoitzarentzat. Guzti honetatik, ondorio bezala ateratzen dugu posible zaigula konparatzea alde batetik PEEK/GF eta PES/GF konpositeen arteko itsaspen-desberdintasunak, eta beste aldetik PEEK/CF eta PES/CF sistemen artekoak.

18 irudiak PEEK eta PES konpositeen xahutze erlatiboaren balioak aurkezten ditu zuntzen bolumen-portzentaiaren aurrean. Konposite idealaren xahutze teorikoa $b=1$ maldari egokitzen zaion korrelazio lineal bati dagokiona da. PEEK/GF eta PES/GF konpositeen balio esperimentalekin ordea, maldak $b=1.8$ eta $b=2.2$ balioak hartzen dituenegokitzen zaio zuzen bati. Hortik ateratzen dugu PES/GF konpositeetan itsaspena PEEK/GF konpositeetan baino hobea dela.



18 irudia. Konpositearen xahutzearen eta matrizenaren arteko erlazioa $(\tan \delta)_c / (\tan \delta)_m$ beira-zuntzen bolumen-portzentaiaren aurrean

Matrize bi hauen eta karbono-zuntzen arteko itsaspena 19 irudian aztertzen da. $b < 1$ balioaren esanahia izango litzateke xahutze liskatsua konpositean matrizean baino handiagoa dela. Ondorio absurdu honetatik ateratzen dugun emaitza da, hala ere, PES eta karbono zuntzen arteko itsaspena ez dela egokia. PEEK/CF sistemari dagokionez, korrelazio lineala ona da. Ematen den maldaren balioa $b=1.2$ PES/CF-rena baino handiagoa da. Hortik atera gerezakeen ondorioa da PEEK/CF-ren itsaspen-maila PES/CF-rena baino hobea dela. Esan behar da, bestalde, PES/CF eta PES/GF-ren arteko konparaketa egitea ez dela bidezkoa, ez eta ere, bestetik, PEEK/CF eta PEEK/GF-ren artekoa, bikote bakoitzarentzat L/D zuntzen itxura-erlazioa ez baita berbera.

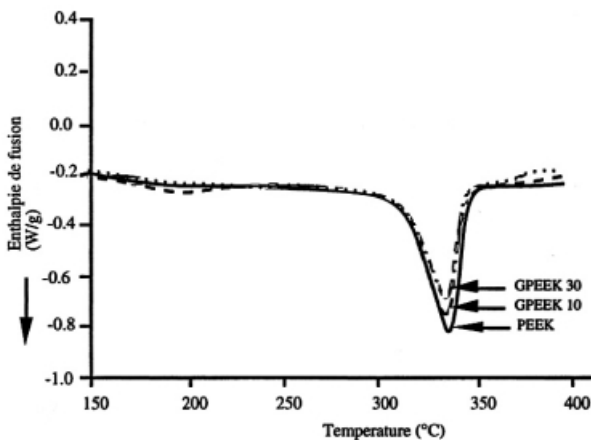


19 irudia. Konpositearen xahutzearen eta matrizenaren arteko erlazioa $(\tan \delta)_c / (\tan \delta)_m$ karbono-zuntzen bolumen-portzentaiaaren aurrean

4.3. Mikroegitura

4.3.1. Kristaltasuna

PEEKaren kristaltasun-mailaren balioak polimero hutsean eta konpositeetan hemen behean aurkezten dira. 165°C-tan kristaldutako PEEK laginek, bai polimero hutsek eta baita zuntzez sendotutakoek ere, aurkezten duten portaera termikoa itxura berdina duten hiru termogramen bitartez azaltzen da 20 irudian.



20 irudia. EKD kurbak, 20 °C/min-tan, PEEK eta bere beira- konpositeentzat

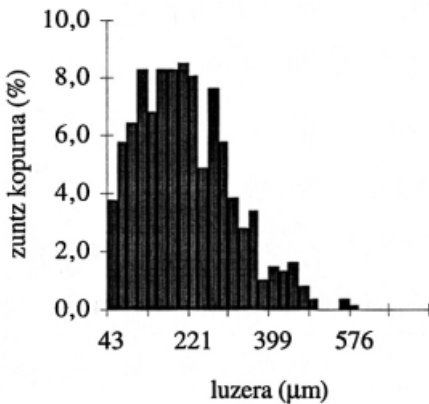
Goiko irudiaren osagarri, 8 Taulak EKD-z lortutako propietate termikoen balioak erakusten dizkigu. PEEKaren urtze-entalpia linealki txikitzen da zuntz-portzentaia handitzearekin bat. Hala ere, PEEKaren kristaltasun maila, hutsa ala sendotuta, konstante mantentzen da %30-eko balioan.

8 taula. PEEK hutsa eta PEEK/GF eta PEEK/CF konpositeen propietate termikoak.

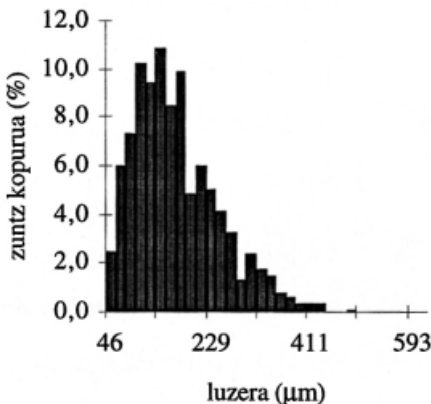
Propietate termikoak	PEEK						
	hutsa	sendotuta					
		Karbono-zuntzak (CF)			Beira-zuntzak (GF)		
		+ 10%	+ 20%	+ 30%	+ 10%	+ 20%	+ 30%
Urtze-tenperatura (°C)	331.2	329.6	326.9	326.0	329.5	329.4	329.5
Urtze-entalpia (J g-1)	34.0	31.4	27.7	26.1	31.1	28.0	24.5
Kristaltasun-maila (%)	29	30	30	32	29	30	30

4.3.2. Zuntz-luzera

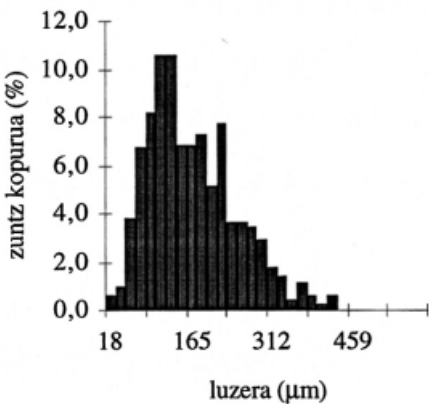
21 irudiak behin injektatutako materialen zuntz-luzera banaketak aurkezten ditu



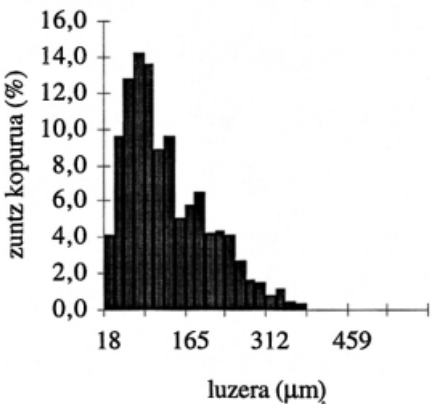
(a) GPEEK 30: $L_n = 176 \mu m$



(b) CPEEK30: $L_n = 103 \mu m$



(a) GPES 30: $L_n = 175 \mu m$



(b) CPES30: $L_n = 113 \mu m$

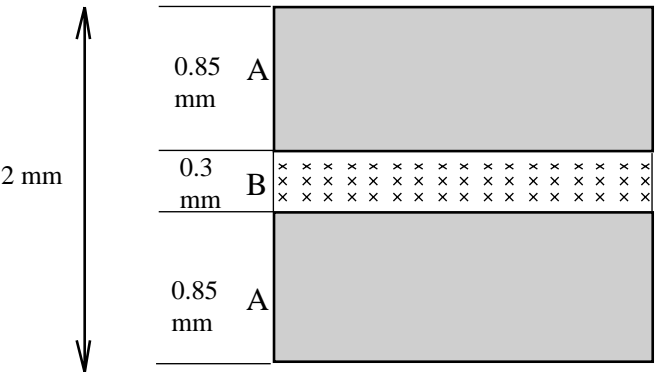
21 irudia. Konpositeen zuntz-luzera-banaketak zizta-moldeaketa-ziklo baten ondoren.

Beginien bistan dugu PEEK eta PES konpositeetako beira eta karbono zuntzek batatzeko balio berdintsuak aurkezten dituztela. Beste aldetik, bi matrize hauen baitan, beira-zuntzen batatzeko luzera karbono-zuntzena baino handiagoa da .

4.3.3. Zuntzen orientazioa

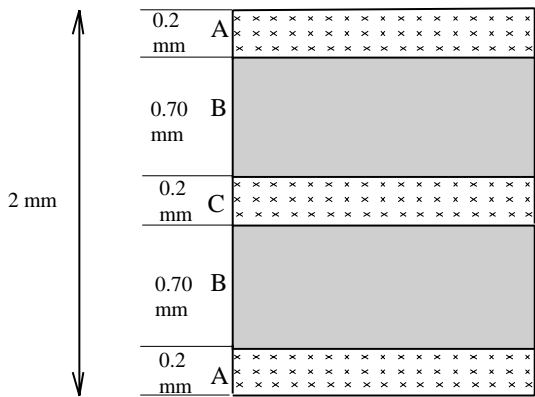
Injekzioz fabrikatutako konpositeetan, zuntzen orientazioan eragin handiena duen aldagai moldearen geometria izaten dela onartzen ohi da. Lan honetarako geometria finkatuta daukagularik, orientazio egoerak gorabehera batzuk badiu ere, matrizen naturaren eta zuntz-portzentai eta luzeraren arabera (prozesaketa parametroekin batera ikertu beharrekoa: tenperatura, zizta-presioa etab), gure materialen orientazio egoeran ez dugu aldaketa handirik itxaroten. Gero trazio propietateak modelizatuko baditugu, mikroegituraren azterketa egiteko interesatzen zaigun zatia probeten erdikaldea da.

GPEEK30arekin egindako mikroskopia behaketek hiru geruzez osatutako egitura bat erakusten dute (ikusi 22 irudia) lodieraren norabidean. Goiko geruzan eta behekoan (azalak), urrutako materialaren isurketa-norabidearekiko ongi lerrotuta aurkitzen dira zuntzak; erdiko geruzako zuntzak (bihotza), norabide honekiko perpendikularki orientatuak daudelarik. PEEK/CF eta PES/CF konpositeei dagokienez, zuntzen orientazio-egoera moldean PEEK/GF sistemen antzekoa dela ikusi izan da eta ondorioz, hiru sistema hauetan, geruza bakoitzaren garrantzi erlatiboa 22 irudiko ereduari egokitzen ahal zaio.



22 irudia. EMEz antzemandako geruzak lodieraren norabidean PES/CF, PEEK/GF eta PEEK/CF trakzioarako laginen erdiko zatian.

Beste aldetik, PES/GF sistemaren orientazio egoera, bost geruzaz osatutako 23 irudiko ereduaren bitartez azal daiteke. Bertan bi azal dauzkagu, goikoa eta behekoa, oso meheak, non zuntzak urrutako materialaren moldearen sarrerarekiko perpendikularki orientatuak agertzen baitira; gero beste bi geruza ikusten dira, isurketaren norabidean zuntzak ongi lerrotuta dituztenak, zeinek moldearen lodieraren bi heren baino gehiago betetzen duten (B, D); eta erdian, bihotzean alegia, beste geruza mehe bat aurkitzen da.



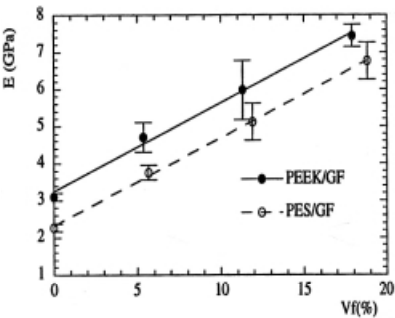
23 irudia. EME-z antzemandako geruzak lodieraren norabidean, PES/GF laginen erdiko zatian.

4.4. Trakziozko tentsio (σ) - Deformazio (ϵ) kurben azterketa

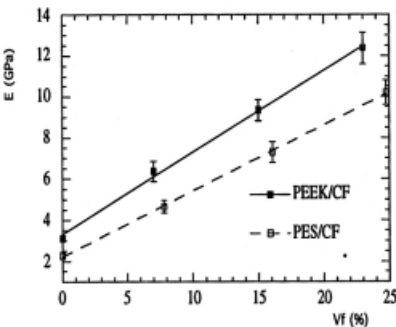
4.4.1. σ - ϵ kurben azterketa deformazio txikitan: Young-en modulua eta Halpin Tsai-ren eredua

Atal honetan lau konposite sistemen propietate linealak aztertuko ditugu. Hurbilketa mikromekanikori jarraituz, konpositearen propietateak osagaien propietate eta portzentaien eta mikroegituraren funtzioan aztertu behar dira. Injekzioz fabrikatutako ZMSTP-entzako mikroegitura aldagaiak, deformazio txikitan, zuntz luzera eta orientazioa dira.

Polimero hutsen propietate mekanikoen deskribapena 4.1 ataleko kurben arabera egiten badugu, PEEKaren Young-en modulua ($E=3.1$ GPa) PESarenak ($E=2.3$ GPa) baino balio handiagoa hartzen duela ikusten dugu. Esan dezagun hemen, bi polimerook kristaltzearen aurrean duten portaera desberdinetik datozela desberdintasunak, maila batean.



(a) PEEK/GF eta PES/GF



(b) PEEK/CF eta PES/CF

24 irudia. Young-en modulua V_f zuntz portzentaiaren aurrean

PEEK eta PES sistemen Young-en modulua balioak 24 irudian aurkezten dira beira eta karbono zuntz-portzentaiaren aurrean. Hemen, zuntz-portzentaia handitzerakoan, aurkeztutako lau sistemen zurruntasuna linealki areagotzen dela nabarmentzen da. Zuzenaren malda, bestalde, karbonozko konpositeentzat beirazkoentzat baino zorrotzagoa da. Honen zioa erabilitako karbono zuntzek duten jatorrizko zurruntasuna da ($E_f=212$ GPa), beira zuntzena baino

hiru aldiz handiagoa dena ($E_f=72$ GPa). Honi gehitu behar zaio, matrizearen natura desberdinagatik, V_f zuntz-portzentai finko batentzat, PEEK konpositeen zurruntasuna, PES konpositeenaren gainetik aurkitzen dela beti.

Halpin eta Tsai-ren ekuazioa

Konposite baten Young-en moduluaren balioa aurreratzeko nahasteen legea erabil daiteke era honetan:

$$E_c = \eta E_f V_f + E_m(1 - V_f) \quad \text{non} \quad \eta = f(\theta, \bar{L}) \tag{3}$$

Halpin eta Tsai-ek garatu zutena era honetako ekuazio bat da. Ekuazio enpiriko hau elastizitatearen teoriaren emaitzak interpolatzen dituen A parametro geometriko baten bitartez eginenez gero, zuntzak kanpoko indarraren norabidean erabat ongi lerrokaturik dituen konpositearen Young-en modulua aurreratzeko ekuazioak honako itxura hartzen du [13]:

$$\frac{E_c}{E_m} = \frac{1 + ABV_f}{1 - BV_f} \quad \text{non} \quad B = (E_f/E_m - 1) / (E_f/E_m + A) \text{ et } A = 2(\bar{L}/D)$$

\bar{L}/D zuntzen batazbesteko itxura-erlazioa delarik.

9 taulan Halpin-Tsai-en ekuazioak aurreratsen dituen balioak, trakzio-saiakuntzetan lortutako emaitza esperimentalekin batera, aurkezten dira. Young-en moduluaren balio teorikoak beti esperimentalen gainetik daudela ikusten dugu. Hau ulertzeko hala ere, baita ere kontutan hartu behar da, gure konpositeek ez dituztela zuntzak kanpoko indarraren norabidearekiko erabat orientatuta H-T-ren ereduak eskatu bezala. Horregatik, desberdintasunaren jatorria erabateko orientazio eza dela onartuz, orientazio-eraginkortasun aldagai bat definituko dugu era honetan: $\eta_2 = E_{\text{esp}}/E_{\text{teorikoa}}$.

9 taula. Young-en modulua: Halpin-Tsai-ren ekuazioak aurrerandakoa eta trakzio saiaketan lortutako balio esperimentalak

	E teorikoa (GPa)	E esperimentala (GPa)
CPEEK30	17.2	12.3
GPEEK30	11.1	7.4
CPES 30	15.5	10.2
GPES 30	12.9	6.7

η_2 -ren balioak 10 taulan aurkezten dira. Orientazio eraginkortasun-faktorea bi heren inguruan kokatzen da gutxi gora behera, PES/GF sisteman ezik, non $\eta_2=0.5$ baita. Krenchel-en definizioa erabiliz [14], zuntzen batazbesteko desbiderapen angelua kalkulatzeko gai gara. Lortzen ditugun balioak EME behaketetan ikusten genuenarekin bat dator. Izan ere PES/GF sistemak aurkezten zuen desbiderapen handiena. Zuntzak perpendikularki orientatuta dituzten geruzen kontribuzioa baztertzan badugu, beren lodiera erlatiboak zenbatekoak diren neurtuz, 3 geruzez osatutako egiturentzat $\eta_2=0.85$ balioa eta bost geruzez osatutakoarentzat $\eta_2=0.70$ lortzen dugu. Balio hauek η_2 teorikoaren gainetik daude apur bat. Honek adierazten du zuntzak lerrokaturik dituzten geruza horietan badaudela oraindik zuntza franko sendotzean parte hartzen ez dutenak, hau da erabat lerrokaturik ez daudenak kanpoko indarrarekiko.

10 taula. Orientazio-faktorea eta zuntzen batazbesteko angelua Halpin-Tsai eta Krenchel-en teorien arabera.

orientazio faktorea (η_2)		batazbesteko angelua planoan $\theta(^{\circ})$ (ortotropo hipotesia)
CPEEK30	0.72	23
GPEEK30	0.67	25
CPES 30	0.65	26
GPES 30	0.52	32

4.4.2. σ - ϵ kurben azterketa deformazio handitan: ez-linealtasuna, deformazio-mekanismoak, etendura.

4.1 atalean ikusi dugun bezala gure ZMSTPen egoera solidoko erreologia, deformazio txi- kitan, lineala da, eta gero hazkuntza ez-lineala etortzen da etsitze punturaino. Etsitze-puntura heltzeko gai diren materialak bi polimero hutsak eta % 10az sendotutako konpositeak dira soi- lik. Gainontzeko konpositetan, % 20 edo 30 zuntz-portzentaiaz indartutakoetan alegia, eten- dura, hazkuntza ez-linealaren garapenaren alderdian gertatzen da, tentsioak gorena eman ahal izan baino lehenago.

PEEK hutsaren eta PES hutsaren etsitze-puntuko eta etendurako tentsio eta deformazio- ak 6 eta 7 tauletan aurkeztutako propietate mekanikoen bitartez konparatzen baditugu, PEEKaren etsitze-puntuko eta etendurako tentsioak PESaren bi tentsio hauen gainetik daude- la ikusten dugu. Honetaz gain, ohartzekoa da baita ere, etsitze-puntuko eta etendurako defor- mazioen balioen arabera, PESa PEEKa baino deformakorragoa dela.

Linealtasunaren eta ez-linealtasunaren arteko muga non dagoen jakiteko, elastikotasun- muga % 0.15-eko deformazio batentzat definituz, PEEK eta PES hutsarentzako elastikotasun- mugako deformazioak $\epsilon_{em}=2.0$ eta $\epsilon_{em}= 2.3$ direla ohartzen gara, dagozkien muga elastikoko tentsioen balioak $\sigma_{em}=67$ MPa eta $\sigma_{em}=44$ MPa direlarik, hurrenez hurren. Kontutan hartuz PEEK eta PESaren etsitze-puntuko tentsioen balioak $\sigma_y=91$ MPa eta $\sigma_y=83$ MPa direla, tent- sioaren eboluzioa alderdi ez-linealean % 26 eta %46-koa da bakoitzarentzat. Kalkulaketa hauek konpositeentzat egiten direlarik, 11 taulako emaitzak lortzen dira.

11 taula. Konposite/matrize deformazio erlazioa % 0.15 deformazio batekin definitutako elastikotasun mugan ($\epsilon_{sc}/\epsilon_{sm}$)

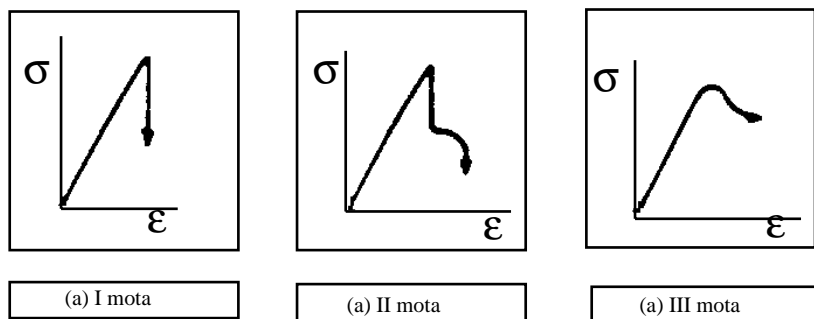
PEEK			PES	
Wf (%)	beira zuntza	karbono zuntza	beira zuntza	karbono zuntza
0	1	1	1	1
10	0.6	0.9	0.6	0.7
20	0.5	0.9	0.6	0.7
30	0.6	0.9	0.7	0.8

Beste datu interesgarri bat ere erantsi behar da hemen: polimero hutsaren portaera orain- dik lineala den tokian konpositeen portaera ez-lineala dela dakusagu. Hemendik ulertu behar duguna da konpositeen portaera ez-lineala esplikatzeko orduan matrizen ez-linealtasuna bazter daitekeela. 11 taulako datuei erreparatuz $\epsilon_{sc}/\epsilon_{sm}$ erlazioek (hartu batazbestekoa adibi- dez) saiaketa dinamikoko itsaspen parametroak zuen joera berdina segitzen duenaz ohartzen

gara, hau da, balio handiagoak azaltzen dira PEEK/CFean PES/CFean baino, eta beste alde-tik, balio handiagoak PES/GFan PEEK/GFan baino. Beraz, pentsa dezakegu konpositeen ez-linealtasunean parte hartzen ari den aldagai nagusienetako bat, zuntz-luzerarekin batera, zuntz/matrize gainazalarteko itsaspena dela. Hain zuzen ere, desitsapena gertatzerakoan tentsioa ez zaio helerazten zuntzari, eta, orduan, konpositean tentsioa hazi arren, jokabide ez-lineala agertzen da.

Deformazio-mekanismoak

Etendura-prozesuak ZMSTPetan deformazio-mekanismoen bitartez iker daitezke. Yuan eta kideek diotenez [15] hiru deformazio mota desberdin aurki daitezke konpositeetan, 25 iru-dian erakutsi eta behean azaltzen direnak:



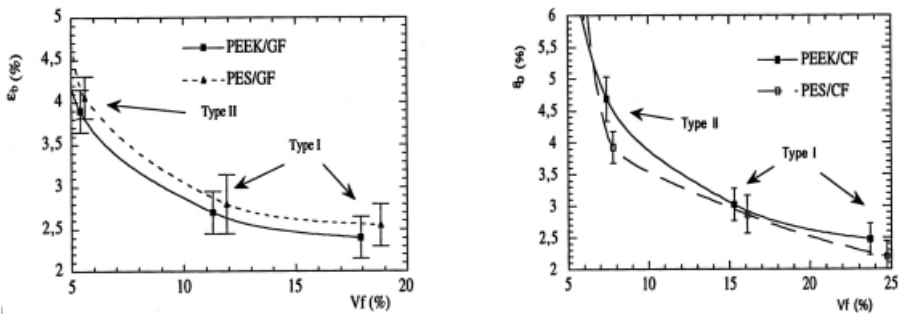
25 irudia. Deformazio mekanismoen sailkapena

1 mota: Konpositea apurtu egiten da etsitze-puntura heldu aurretik. Oro har, portaera lineala eta gero apurketa gertatzen dela onartzen da (a irudia). Hala ere, gure konpositeetan ikusitakoaren arabera, jokabide lineala eta gero ez-linealtasuna dator, eta ondoren, beti ere tentsio-gorena baino lehen, etendura gertatzen da. Kasu hauetan, etendurako gainazalak behatuz gero ez guke deformazio nabarmenik ikusi behar matrizean.

2 mota: Konpositearen tentsioa etsitze-puntura ailegatzen da, baina segituan, tentsioa orekatzeko astirik gabe, etendura gertatzen da. Etendura-gainazalak behatzerakoan ikusten dena da badirela eskualdeak non matrizea nahiko deformaturik dagoen, eta baita ere beste zenbait eskualde non deformazioa ez den garatu.

3 mota: Konpositean tentsioak gorena ematen du, etsi eta orekatu egiten da. Etendura, deformazio handitan gertatzen da, eta honen ondorioz, etendura-gainazalak zuntzak hagitz deformatutako matrizeaz inguratuta agertzen dira.

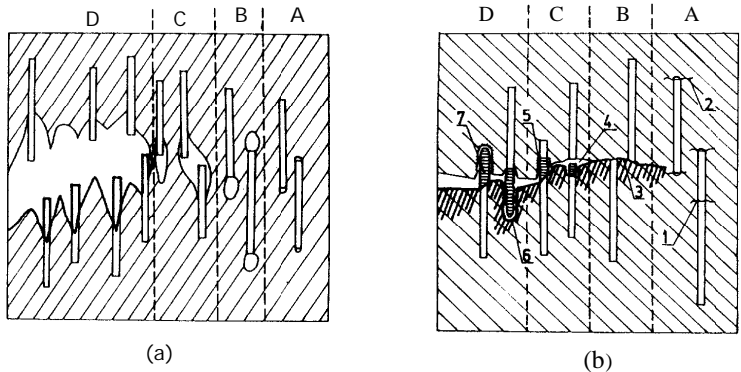
Sailkapen honen arabera PEEK hutsak ($\epsilon_b = \% 19$) eta PES hutsak ($\epsilon_b = \% 44$) 3 motako etendura aurkezten dute. Etendura-deformazioaren balioak beirazko eta karbonozko konpo-siteentzat 26 irudian aurkezten dira. PES/GF sistemaren etendurako deformazioa PEEK/GF-arena baino handiagoa dela nabaritzen da alde batetik, eta alderantziz, PEEK/CF-arenak PES/CFarena gainditzen duela.



26 irudia. Etendura-deformazioa (a) PEEK/GF eta PES/GF sistemetan (b) PEEK/CF eta PES/CF sistemetan

Zuntz/matrize gainazalarteko itsaspenak propietate mekanikoetan duen eragina, konpositeen deformazio-mekanismoekin batera aztertu behar da. Polimero deformakorrek 3 motako etendura aurkezten dute eta jakina da, ebakidurazkoa den deformazio mekanismo honek ez duela bolumen aldaketarik suposatzen [16]. Konposite bat ebakiduraz deformatzen delarik, badakigu zenbat eta osagaien arteko itsaspena hobeia orduan eta deformagarritasuna apalagoa izaten dela. Hau honela da, itsaspen txarrarekin zuntzak matritzetik desitsatzen direlako, honek tentsioak erlaxatzen dituelarik matrizean gainazal berriak sortuz [17]. Esandakoaren arabera deformazio-mekanismo honekin apurtzen diren itsapen-maila kaxkarreko konpositeak itsaspen-maila garatuagokoak baino areago deformatuko dira, hots: ϵ_b (itsaspen txarra) > ϵ_b (itsaspen ona).

Etendura 1 motakoa denean, aldiz, deformazio mekanismoak bolumen-aldaketak sortzen ditu mikropitzadurak direla medio. Mekanismo hau ikus daiteke zenbait polimero hauskorretan nola hala Poliestirenoa edo Poli-metil-metakrilatoan. Gainera, gerta daiteke zuntzak erans-terakoan matrize bati, matrizen deformazio-mekanismoa aldatzea ebakiduratik mikropitzadurara. Matrizea mikropitzaduraz deformatzen den konposite batean, zuntz/matrize gainazalaren desitsaspenak materiala etendura makroskopikoraino eramaten du. Hobe da beraz zuntza eta matrizen artean itsaspen-maila egoki bat edukitzea. Kasu hauetan ϵ_b (itsaspen ona) > ϵ_b (itsaspen txarra). 27 irudian pitzaduraren hedapena aurkezten da 3 motako eta 1 motako deformazio-mekanismoa jarraitzen duten zuntz motez sendotutako konpositeentzat.



27 irudia. Pitzaduraren hedapena bi deformazio-mekanismo desberdinen bitartez: (a) ebakidura eta (b) mikropitzadura.

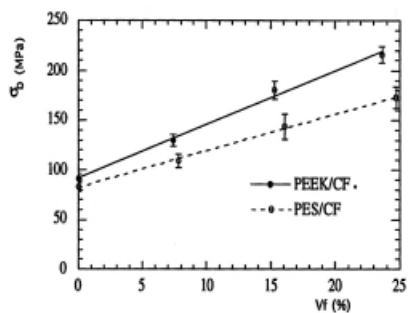
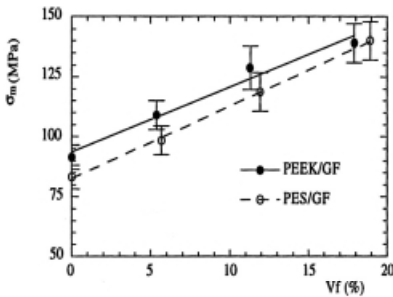
2 motako etendura arestian aipatu bi hauen tartekoa da. Hau da ebakidurazko deformazioa dago baina baita ere mikropitzadurazkoa. Horretaz, itsaspenaren eragina material hauetan ere tartekoa izango da eta zailagoa aurreratu.

Propietate mekanikoen eztabaida deformazio handitan

Gure konpositeen propietate mekanikoak, deformazio handitan, itsaspenaren eta deformazio mekanismoen testuinguru honetan eztabaidatuko ditugu. Ikusi dugu PESaren etsitze eta etendura deformazioak ($\epsilon_y = \% 5.4$ eta $\epsilon_b = \% 44$) PEEKarenak baino handiagoak direla ($\epsilon_y = \% 4.1$ eta $\epsilon_b = \% 19$). Bestetik, ohartzekoa da baita ere $\% 20-30$ eko konpositeak, etsitze-puntura ailegatzen ez direnez, 1 motako deformazio-mekanismoa ukan eta gero hausten direla. Beira eta karbono-zuntzen luzera eta orientazioa berdintzat hartuz polimero bakoitzarentzat (ikusi 4.3 mikroegitura-atala), PEEK/GF eta PES/GF-ren etendurako deformazioan aurkitu ditugun desberdintasunak, eta baita ere PEEK/CF eta PES/CF-en artekoak, zuntz/matrize itsaspen-maila desberdinari atxiki diezaiokegu. Izan ere, desberdintasunak PESak PEEKarekiko duen deformakortasun handiagoagatik etorri izan balira, PES/GF eta PES/CF sistemen etendura-deformazioek PEEK/GF eta PEEK/CF sistemena gainditu beharko litzukete hurrenez hurren. Hau ordea beira zuntzez indartutako konpositeentzat betetzen da soilik, karbono-konpositeetan ϵ_b (PEEK/CF) $>$ ϵ_b (PES/CF) da eta, hipotesiaren aurka doana beraz.

2 motako etendura aurkezten duten konpositeek ($\%10$ az sendotutakoak) etendurako deformazioari dagokionez, arestian aurkeztutako portaera bertsua erakusten dute. Aitzitik, etsitze puntuko deformazioaren balioak konparatuz, PESaren deformakortasun handiagoak garrantzia hartzen duela ikusten dugu, itsaspenaren eragina ezkutaturik gelditzen delarik kasu honetan.

Konposite baten erresistentzia ari garenean zera ulertu behar da, konpositeak deformazio prozesu osoan zehar jasotzen duen tentsio goreneko balioa dela. Polimero hutsentzat eta $\% 10$ az sendotutako konpositeentzat beraz etsitze-puntuko tentsioa izango da, eta $\% 20-30$ az sendotutakoentzat etendurako tentsioa. Konpositeen erresistentzia, lehenik, osagaien propietate desberdinen eta konpositean dauden portzentaien menpe dago. 28 irudiak beiraz sendotutako eta karbonoz sendotutako PES eta PEEK sistemen balioak aurkezten ditu.



28 irudia. Puntu goreneko tentsioa (a) PEEK/GF eta PES/GF sistemetan (b) PEEK/CF eta PES/CF sistemetan

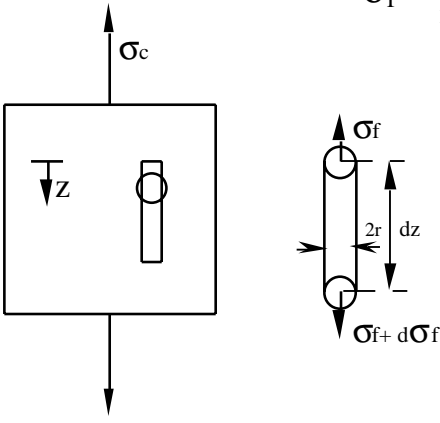
Karbono zuntzez sendotutako konpositeek jatorrian σ - ϵ malda handiagoa izateak (Young-en modulua), nahiz PEEK nahiz PESarentzat, karbonozko konpositeen erresistentzia

beirazkoena baino handiagoa izatea ekartzen du. Bestetik, ohartzekoa da, PEEK konpositeen trakzio-erresistentziaren balioak PES konpositeen erresistentziaren balioen gainetik daudela, oro har. Baieztapen orokor hau karbonoz indartutako sistementzat betetzen da batez ere. Gertakari hau azaltzeko, alde batetik PEEKaren Young-en modulua PESarena baino handiagoa dela ekarri behar dugu gogora, eta bestetik zuntz/matrize itsaspena ere hobea dela PEEK/CF sisteman. Horrela, beira-portzentaia handitzen den heinean PEEK/CF eta PES/CF-ren zuzenak bata bestearengandik alderatu egiten dira. Aitzitik, 28-a irudiko beira zuntzez sendotutako bi polimero hauetan, ikusten dugu nola tentsio gorenen maldak zuntz-portzentaiarekin bata bestearekiko hurbiltzen doazen. Hau PES eta beira zuntzen arteko itsaspena PEEK eta beira zuntzen artekoa baino hobea delako gertatzen da, eta honela, iristen da une bat, % 30 zuntz portzentaia dagokiona hain zuzen ere, non GPES 30-aren erresistentzia GPEEKarenarekin berdintzen den.

4.5. Hurbilketa mikromekanikoa

4.5.1. Kargaren transferentzia eta zuntz-luzera kritikoaren (L_c) kontzeptua

Kanpotik inposatutako indar baten pean dagoen konposite batean, matrizeak zuntzari karga nola helerazten dion, Cox-ek aztertu zuen 1952. urtean. Cox-ek [18] ikusi zuen zuntzaren oreka (ikus 29 irudia), zeinak tentsio normal bat (σ_f) eta ebakidura-tentsio (τ) bat jasaten baititu gainazalean, hurrengo erlazioaz emanik etorri behar zuela:



$$\sigma_f = \frac{2}{r} \int_0^L \tau dz \tag{5}$$

29 irudia. Tentsio-egoera zuntz zilindriko baten luzeran.

Eraitza analitikoetara heldu ahal izateko, ezinbestekoa da zenbait balizkamendu egitea konpositearen osagaien portaeraren eta zuntzen muturretako baldintzen gainean. Klasikoki erabili izan diren hipotesiek zera esaten dute, zuntzaren erdiko ebakidura-tentsioak, eta tentsio normalak zuntzen muturretan, zero behar dutela izan. Hots: $\tau=0$ eta $\sigma_f=0$. Erabiliko dugun transferentzi teoriaren arabera, non onartzen baita matrizeak zuntzari karga helerazten diola ebakidura-tentsio konstante baten bitartez, labainketa bat gertatzen dela suposatu behar da zuntz-matrize arteko gainazalean. Eredu hau Kelly eta Tyson-ek [19] garatu zuten. Erabilitako parametroak, alegia τ -k, Hull-ek esaten zuen bezala [20], konpositearen zuntz-matrize gainazalarteko itsaspen maila isladatzen du.

Kelly eta Tyson-en labainketa-transferentzia mekanismoa erabiliz, (5) integrala eginaz zuntzaren erdiaren gainean zera daukagu:

$$\sigma_f = \frac{2\tau z}{r} \quad (6)$$

Zuntzaren erdian ($z=L/2$), tentsioa gorena da, zuntz jarrai batek duen balioaren berdina.

$$(\sigma_f)_{\max} = \frac{\tau L}{r} \quad (7)$$

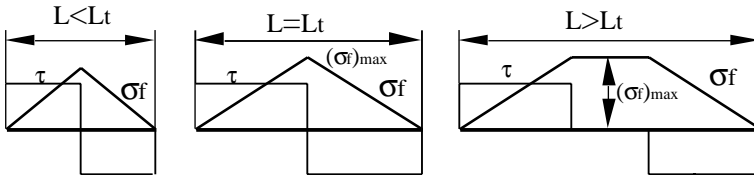
Demagun goiko 29 irudiko deformazio-prozesua. Luzeraren balioari, zeinean zuntz ez-jarraiaren tentsioaren balioa zuntz jarrai baten berdina baita, zama-transferentziarako luzera (L_t) deituko diogu. L_t muga-balio honen gainetik, zuntzek bere ahal guztiarekin jasaten dute karga. $\sigma_f(\max)$ kanpoko tentsioaren funtzioa da, eta ondorioz, L_t ere bai. Zuntza etendura-tentsiora (σ_{fu}) ailegatzerakoan, L_t muga-luzera honi zuntz-luzera kritiko izena (L_c) ematen zaio, zeina kanpoko indarrarekiko askea baita. Zuntzaren batzbesteko tentsioa era honetan idatzi ahal izango dugu:

$$1) \quad L \geq L_c \quad \text{denean} \quad \bar{\sigma}_f = \sigma_f^u \left(1 - \frac{L_c}{2L}\right) \quad (8)$$

$$\text{non} \quad \frac{L_c}{d} = \frac{\sigma_f^u}{2\tau} \quad (9)$$

$$2) \quad L < L_c \quad \text{denean} \quad \bar{\sigma}_f = \frac{\tau L}{d} \quad (10)$$

$$\text{non} \quad \bar{\sigma} = \frac{1}{2} \sigma_f^u \quad (11)$$



30 irudia. Tentsio-egoera zuntzan, Kelly-Tyson-en ereduaren arabera.

4.5.2. PEEK/GF, PEEK/CF, PES/GF eta PES/CF sistemen zuntz-luzera kritikoa eta ebakidu -ra-tentsioaren kalkulaketa.

4.1 atalean aurkeztutako tensio-deformazio (σ - ϵ) kurben balioak, zuntz-luzera banaketaren eta orientazioaren balio espermentalekin batera erabil ditzakegu sistema bakoitzaren L_c eta τ zeintzuk diren aurresateko. Kontutan izanik τ zuzenki erlazionatuta dagoela zuntzmatri-ze gainazalarteko itsaspen-mailarekin, ereduak auresandako balioak gainazalen ikerketa mikroskopikoak ezagutarazten digunarekin konparatu ahal izango dugu. Honela eredu teori-koaren baliagarritasuna frogatzea posible izango zaigu.

Kelly-Tyson-en ereduaren testuinguruan, ZMSTP baten tentsioak, edozein deformazio-rentzat, nahasteen legea jarraitzen duela suposatuz, jakin daiteke konpositearen erresistentzia zein den, alderatuz alde batetik luzera kritikoaren azpitik dauden zuntzen kontribuzioa (X), luzera kritikoaren gainetik dauden zuntzen kontribuzioa (Y), eta bestetik matrizen kontribuzioa (Z)[21]. Honela:

$$\sigma_c = \eta_2 (X+Y) + Z \tag{12}$$

non,

$$X = \sum_{L_i < L_c} \frac{L_i}{2r} \tau V_i \tag{13}$$

$$Y = \sum_{L_j > L_c} \left(1 - \frac{\sigma_f^u r}{2 L \tau}\right) \sigma_f^u V_j \tag{14}$$

$$Z = \sigma_m (1 - V_f) \tag{15}$$

eta

$$L_c = \frac{r \sigma_f^u}{\tau} \tag{16}$$

Hemen η_2 -k zuntzek kanpoko indarraren norabidearekiko duten lerrokatze-mailaren berri ematen digu. L zuntz-luzera da, σ_m matrizen tentsioa deformazio horretan, σ_{fu} zuntzaren etendura-tentsioa, V_i eta V_j , hurrenez hurren, zuntz azpikritikoen eta zuntz goikritikoen bolumen-portzentaiak, eta r zuntzen erradioa.

η_2 -ren kalkulaketarako, zuntzen orientazio egoera ezagutzeko mikroskopia elektronikoa-rekin egindako behaketen emaitzak erabili behar dira. Kontutan izan behar da bereziki Young-en moduluaren balio esperimentalak zenbateraino alderatzen diren Halpin-Tsai-ren ekuazioak guztiz orientatutako zuntz ez-jarraiko konposite hautentzat ematen dituen Young-en moduluaren balioetatik. η_2 -ren balioak, PEEK/GF, PES/GF, PEEK/CF eta PES/CF sistementzat, goiko atal batean eman dira (10 taula). Suposatuz η_2 -ren balioa, sistema bakoitzarentzat, deformazioarekin ez dela aldatzen, (12-16) ekuazioetako aldagai ezezagun bakarrik L_c eta τ dira. Honela bada, saiaturaz zeintzuk diren σ - ϵ kurba esperimentalak ongien errepikatzen dituzten balioak, konposite hauen L_c eta τ balioak kalkulatu ditugu.

12 taula. Karga-transferentziarako luzeraren, $L_t(\mu m)$ aldaketa, tentsio-deformazio makurraren deformazioarekin eta eta zuntz-luzera kritikoa (L_c)-ren balioak.

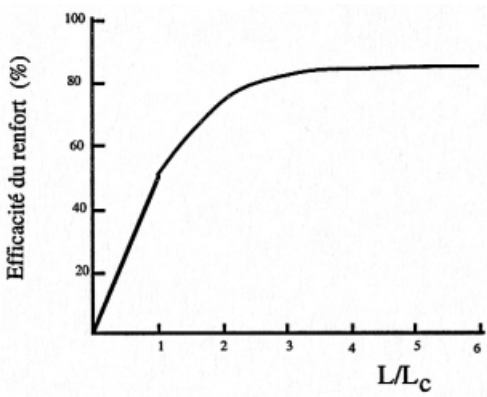
	GPEEK30	CPEEK30	GPES30	CPES30
$\epsilon = 1.0 \%$	163	380	131	350
$\epsilon = 1.5 \%$	179	407	150	380
$\epsilon = 2.0 \%$	210	469	175	455
ϵ etendura	240	560	219	540

12 taulan zama-transferentziarako luzeraren (L_t) eta zuntz luzera kritikoaren (L_c) balioak aurkezten ditugu deformazioaren funtzioan. Ikusten denez, L_t deformazioarekin handitzen doa ikertutako lau sistemetan. Gainera, konpositearen etendura ailegatzen denean, karbonoz sen-

dotutako konpositeen zuntz-luzera kritikoa beiraz sendotutakoen gainetik dago. Honek erakusten digu, karbono-zuntz guztiak, bi konposite-sistema hauetan (ikusi zuntz-luzera histogramak 18 irudian), L_c azpitik daudela. Aitzitik, beira-sistema bi hauetan zuntz sorta bat azaltzen da L_c -tik gora (% 50a PES/GF sisteman eta % 20-a PEEK/GF-an).

Emaitza hauen arabera, zuntzen sendotze-gaitasuna txikitu egiten da deformazioa hantitzen doan heinean. L_c luzera duten zuntzek tentsio gorena (σ_{fu}) jasateko gai dira zuntzaren erdiko puntuan bakarrik, eta ondorioz beren sendotze-eraginkortasuna % 50-ekoa da. $L < L_c$ denean, zuntzek jasaten duten batazbesteko tentsioa ($\bar{\sigma}$) 10 ekuazioak ematen duena da eta beraz $\bar{\sigma}$ linealki handitzen da L -rekin. $L > L_c$ denan, $\bar{\sigma}$ -ren portaera 8 ekuazioaren bitartez dator emana.

31 irudian zuntzen sendotze-eraginkortasuna aurkezten da. Ikus daitekeenez, L/L_c -ren handitzeak ≈ 3 arte emaitza onak ematen ditu, baina muga horretatik haruntzago hobekuntzak murriztu egiten dira asko.



31 irudia. Zuntzen eraginkortasun-faktorea L/L_c -ren aurrean [22]

13 taulan aurkezten dira eredu mikromekanikoak aurreratu dituen lau konposite-sistema hauen eta bibliografiatik hartutako beste termoplastiko-sistemen zuntz/matrize arteko ebakidura-tentsioak (τ). Balio hauen arabera PEEK/GF eta PES/CF sistematik dira PES/GF eta PEEK/CF sistemen aurrean itsaspen-mailarik txikiena erakusten dutenak. Hau saiaketa-mekanikoen analisiaren bitartez aurreratu genuenarekin (4.2 atala) bat etortzen da.

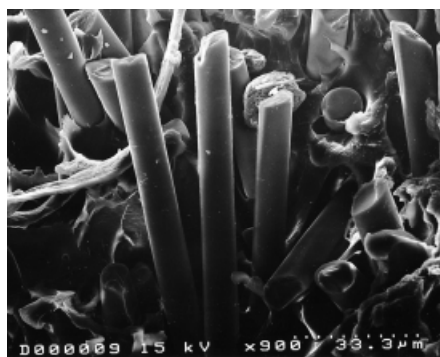
13 taula. Zuntz-matrize gainezalarterako ebakidura-tentsioa (τ) konpositeen etenduran, beste ZMSTP sistemetan lortu diren balioekin batera.

τ (MPa)		τ (MPa)	
GPEEK 30	34.5	Nylon 6,6/GF (Wf = 30%)	45
CPEEK 30	46.8	Polypropylene/GF (Wf = 30%)	17.6
GPES 30	56.5	Nylon 12/GF	42
CPES 30	44.8	Nylon 12/Kevlar	28

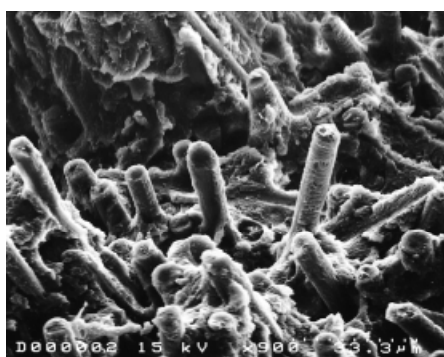
Eredu teorikoaren baliagarritasuna baieztatu ahal izateko, behaketa mikroskopikoaren emaitzak azaltzen ditugu ondoren. 32 irudiak lau konposite-sistema hauen EME-z behatutako etendura-gainazalen mikrografiak erakusten dizkigu. a irudia PEEK/GF-ri dagokio. Hemen ikusten dugu zuntzak aterata daudela daudela matritzetik luzera handi batekin, eta ez dagoela matrize

zatrik zuntzari itsasirik. Hau itsaspen maila txarraren ondorio zuzena da. b irudian, aldiz, PES/GF sistemari dagokiona, begibistakoak dira zuntzei itsasi zaizkien matrize zatiak, eta gainera, ateratako zuntzen luzerak oso laburrak dira. Beraz emaitza hauek PES aren eta beirazuntzen arteko bateragarritasun egokiaren (PEEK eta beiraren artekoa baino askoz hobea) islada dira. Beste hainbeste ondoriozta daiteke c eta d irudiei dagozkien PEEK/CF eta PES/CF konpositeen EME-behaketetatik. Kasu honetan lehenean bigarreanean baino itsaspen hobea azaltzen da.

Behaketa mikroskopikotik ateratzen ditugun ondorioak bat datoz eredu teorikoaren kalkulaketaren emaitzekin. Honekin beraz, frogatutzat ematen dugu propietate mekanikoak aurreratzeko erabili dugun eredu teorikoaren baliagarritasuna.



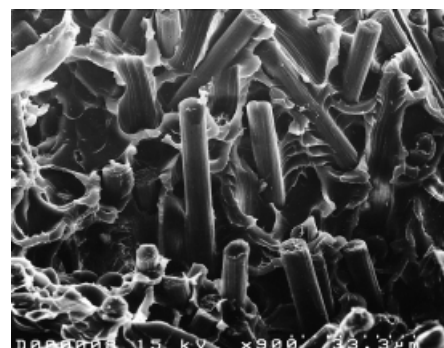
(a) PEEK/GF



(c) PEEK/CF



(b) PES/GF



(d) PES/CF

32 irudia. ZMSTP-en etendura gainazalen EME mikrografiak

5. LABURPENA ETA ONDORIOAK

Lan honetan PEEK eta PES polimero hutsetatik eta beren % 30 zuntz-portzentiaiaz sendotutako konpositeetatik abiatuz, nahasketa egoki baten bitartez, konposite-sistema bitar berriak garatu dira. Honela, % 0-30 zuntz-portzentai tartea osatuz PEEK/GF, PEEK/CF, PES/GF eta PES/CF sistemen egoera solidoko erreologia ikertu da.

Tentsio-deformazio kurben azterketa egitea ez da erraza sistema hauekin. Izan ere, kanpoko ekintza baten aurrean material konposatuak izango duen erantzuna, osagaien propietateen, jokuan diren portzentaien, eta mikroegitura aldagaien menpe baitago: zuntz luzera eta orientazio banaketak, zuntz/matrize gainazalen arteko itsaspen maila, eta, matriza kristalgarrria bada, garatutako kristaltasun maila. Gainera, mikroegiturak printzipioz prozesaketarekiko menpekotasuna ere badu.

Konplexutasun honek mikroegitura ezaugarritzeko teknika berezien beharra baieztatzen du, nola hala mikroskopia optikoa, ekorketako mikroskopia elektronikoa, irudien analisisen azterketarako programak, ekorketako kalorimetria diferentziala, dentsitate neurketak, etab. Teknika hauen bitartez lortutako mikroegituraren ezaugarriak ezagutuz gero, materialaren portaera mekanikoa ulertzea posible izan zaigu.

Estruiketa eta zizta-moldeaketa prozesuetako ekintza mekanikoak eraginda, zuntzak txikituak izaten dira prozesatzerakoan. Honegatik, konpositeen portaera mekanikoa aurrean ahal izateko, ezinbestekoa da zuntz-luzera banaketak ezagutzea. Zuntzen orientazioari dagokionez, piezetan zuntzak ez dira guztiz orientatuta moldearen sarreran fluxuak duen norabidearekin. Ikusi dugu zenbait geruzez eratutako egiturak daudela, nondik zuntzen orientazio-eraginkortasun parametro bat defini daitekeen. Bestalde, PEEK matrizararen kristaltasun-maila materialak moldean duen hozte abiaduraren funtzio da batik bat. Moldea 165 °C-tan mantenduz, ikertu material guztietan, kristaltasun-maila ehuneko 30 inguruan konstante mantentzea lortu dugu.

Erakutsi dugu baita ere konpositeen portaera lineala ezaugarritzen duen propietate nagusia, hau da, Young-en modulua, Halpin-Tsai-ren ekuazioaz aurrean daitekeela baldin eta ekuazio hau zuntzen orientazio-parametro batekin zuzendua badator. Propietate mekanikoen azterketak alderdi ez-linealean erakusten du deformazio-prozesuek eta itsaspen-mailak zer nolako garrantzia handia daukaten. Deformazio-prozesuak konpositeak duen zuntz-portzentaiaren arabera aldatzen dira. PEEK eta PES bezalako polimero deformakorrek ebakiduraz deformazten dira, zeinak bolumen aldaketarik ez baitio ekartzen materialari. Aitzitik % 30-az sendotutako konpositeak mikropitzaduraz deformazten dira, hau da, bolumen aldaketa batekin. Deformazio mekanismo hauen arabera, itsaspen mailak era ezberdin batean eragiten du propietate mekanikoetan: zuntz/matrize gainazal arteko itsaspenaren hobetze batek materialaren etendura aurrera ala atzera dezake deformazio mekanismoa ebakidura ala mikropitzadura denaren arabera.

Saiaketa mekaniko-dinamikoen analisia erabiliz konpositeen itsaspen-maila zein den aurrean daiteke. Honela, frogatu dugu, karbono-zuntzak hobeto itsasten zaizkiola PEEKari PESari baino; eta alderantziz, beira-zuntzak hobeto itsasten zaizkiola PESari PEEKari baino. EME behaketen emaitzak bateragarriak dira analisi honetatik ateratako ondorioekin, zeinak erakusten baitu espektroskopia mekanikoa teknika baliagarria dela ZMSTP-en gainazalarteko eskualdeen ikerketarako.

Azkenik, Kelly eta Tyson-en teoriaren baitan eredu mikromekaniko bat proposatu da konpositeen portaera mekanikoa auresateko. Ereduak auresaten dituen itsaspen-mailaren balioak esperimentalki lortutakoekin bat datoz, eta beraz, ereduaren baliagarritasuna baieztatu dugu gure ZMSTP-entzat. Zer esanik ez, zuntz/matrize arteko eskualdea zehazki ezagutuz gero, ebakidura-tentsioaren neurketa zuzenaren bitartez, ereduaren baliagarritasuna gezur-tatzeko ala guztiz finkatzeko aukera izango genuke.

BIBLIOGRAFIA

1. J. M. RODRIGUEZ IBABE "Materialen portaera elastikoa eta plastikoa" Elkar Ed., Donostia (1991)
2. F. N. COGSWELL, G. CUFF and C. R. GORE "Thermoplastic composites: between whitegoods and aerospace" *Plast. Rubb. Process. Appl.* 15 (1), 2 (1991)
3. W. R. SCHILICH, R. S. HAGAN, J. R. THOMAS, D. P. THOMAS and K. A. MUSSEMMAN "Critical parameters for direct injection molding of glass fiber thermoplastic powder blends" *Sampe Journal*, 24, 43 (1968)
4. L. A. UTRACKI "Panel discussion on: thermoplastics versus thermosets in advanced composites" *Polym. Compos.* 8 (6), 437 (1987)
5. J. MAXWELL "Thermoplastics: the changing scene" *Plastics Rubb. Process. Appl.* 14, 1 (1990)
6. NOTICE ICI "Victrex PES: Properties and introduction to processing" VK2/1187 (1987)
7. J. G. PLUMMER and A. M. DONALD "The deformation behavior of Polyethersulfone and Polycarbonate" *J. Polym. Sci. Part B Phys.* 27, 325 (1989)
8. D. J. BLUNDELL and B. N. OSBORN "The morphology of PEEK" *Polymer* 24, 953 (1983)
9. M. PEGORARO and L. DI LANDRO "Dynamic-mechanical properties of PEEK, PEI, PES with reference to their employment in the composite field" *Plast. Rubb. Process. Appl.* 17(5), 269 (1992)
10. C. Y. YUE and W. L. CHEUNG "Interfacial properties of fibre-reinforced composites" *J. Mater. Sci.* 27, 3843 (1992)
11. T. B. LEWIS and L. E. NIELSEN "Dynamic mechanical properties of particulate filled composites" *J. Polym. Sci.: Phys Ed.* 14, 1449 (1970)
12. P. S. CHUA "Dynamic mechanical analysis studies of the interphase" *Polym. Compos.* 8(5), 308 (1987)
13. J. E. ASHTON, J. C. HALPIN and P. H. PETIT "Prime on Composite Materials: Analysis" Chapter 5 Technomic, Stamford, Conn., 1969,
14. H. KRENCHER "Fibre reinforcement" Akademisk Forlag, Copenhagen 1964
15. J. YUAN, A. HILTNER, E. BAER and D. RAHRIG "The effect of high pressure on mechanical behavior of short fiber composites" *Polym. Eng. Sci.* 24 (11), 844 (1984)
16. M. SOVA and Z. PELZBAUER "The morphology of fracture surfaces and mechanical properties of composites of Polypropylene with glass fibers having different interface adhesion" *J. Appl. Polym. Sci.* 38, 511 (1989)
17. J. YUAN, A. HILTNER, E. BAER and D. RAHRIG "The mechanical behaviour of PVC short fibre composites" *J. Mater. Sci.* 20, 4377 (1985)
18. H. L. COX "The elasticity and strength of paper and other fibrous materials" *British Journal of Applied Physics*, 3, 72 (1952).
19. A. KELLY and W. R. TYSON "Tensile Properties of fibre reinforced metals" *J. Mech. Phys. Solids* 13, 329 (1965)
20. D. HULL "An introduction to composite materials" Cambridge Solid State Science Series. Cambridge University Press, Great Britain 1981
21. W. H. BOWYER and M. G. BADER "On the reinforcement of thermoplastics reinforced by imperfectly aligned discontinuous fibres" *J. Mater. Sci.* 7, 1315 (1972)
22. P. T. CURTIS, M. G. BADER and J. E. BAILEY "The stiffness and strength of a polyamide thermoplastic reinforced with glass and carbon fibres" *J. Mater. Sci.* 13, 377 (1978)